

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Caracterização de Nanopartículas Bimetálicas de  
 $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$  através das técnicas MEIS e STEM

Characterization of bimetallic  $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$   
nanoparticles by MEIS and STEM techniques

Vagner Zeizer Carvalho Paes

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jonder Moraes, co-orientada pelo Prof. Dr. Luis Pedro Grande, e apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção de Título de Doutor em Ciências, na Área de Física Experimental.

Porto Alegre, RS, Brasil  
Setembro de 2017

\* Trabalho financiado pelo CNPq

### **Agradecimentos**

Aos professores Jonder Moraes e Pedro Luís Grande pela orientação dedicada, sendo que com essas pessoas aprendi muito ao longo dos quatro anos de doutorado, tanto na esfera pessoal quanto profissional.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho, Borba e Miro pela ajuda indispensável nos experimentos e pela imensa dedicação.

Aos colegas de grupo de Implantação Iônica e do grupo de Espectroscopia de Elétrons pela amizade, companheirismo e interação sem a qual não teria sido possível ter feito esse doutorado. Em especial, agradeço a Marcus Vinicius Castegnaro, Gabriel Marmitt e Lucio Rosa pela ajuda na confecção dos experimentos e medidas, modelagem e interpretação dos resultados. Agradeço também ao Prof. Daniel Baptista pelas medidas de STEM.

Aos amigos Rodrigo Scalise Horodyski, Soon Min Lee, Eder Petrica e Rafael Ricalde pela amizade, apoio e ensinamentos, sem os quais não teria me adaptado a viver fora de casa.

À minha família pelo apoio tanto psicológico quanto financeiro nos momentos de dificuldade durante esse doutorado.

Porto Alegre, Rio Grande do Sul  
Setembro 2017

Vagner Zeizer Carvalho Paes

## **Lista de Abreviaturas**

RBS: Espectometria de Espalhamento Rutherford

MEIS: Espalhamento de Íons de Média Energia (Medium Energy Ion Scattering)

LII: Laboratório de Implantação Iônica-IF-UFRGS

LEe<sup>-</sup>: Laboratório de Espectroscopia de Elétrons.

FWHM: Full width at Half Maximum - largura à meia altura

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

XAS: Espectroscopia de Absorção de Raios-X (X-Ray Absorption Spectroscopy)

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão (Transmission Electron Microscopy)

TEA: Analisador Toroidal Eletrostático (Toroidal Electrostatic Analyser)

MCP: Placa de Micro Canais (Micro Channel Plate)

PSD: position sensitive detector - detector sensível à posição

SRIM: Poder de Freamento e Alcance de Íons na Matéria (The stopping and range of ions in matter)

CasP: Aproximação de Convolução para Partículas Rápidas (Convolution Approximation for Swift Particles)

MC: Método Monte Carlo

UHV: Ultra Alto Vácuo (Ultra High Vacuum)

STEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (Scanning Transmission Electron Microscopy)

## Lista de símbolos

- $(x,y,z)$ : posição do espalhamento da amostra  
[S]: fator de perda de energia  
 $\Delta E_S$ : largura do espectro de energia  
 $\Delta E_{in}$ : perda de energia na entrada do íon  
 $\Delta E_{out}$ : perda de energia do íon na saída  
 $\Delta W_{in}^2$ : straggling na entrada do íon  
 $\Delta W_{out}^2$ : straggling na saída do íon  
 $\Delta x_{in}$ : distância percorrida pelo íon no caminho de entrada  
 $\Delta x_{out}$ : distância percorrida pelo íon no caminho de saída  
 $\Gamma_{exp}$ : FWHM da incerteza em energia devido à resolução experimental  
 $\Omega$ : Ângulo sólido do detector  
 $\Phi(r)$ : função blindagem interatômica  
 $\theta_c$ : ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa  
 $\theta$ : ângulo de espalhamento  
 $\beta$ : parâmetro de impacto reduzido, para cálculo da seção de choque  
 $\eta_+(x)$ : fração de íons com carga +e  
 $\frac{dE}{dx}(E)$ : taxa média de perda de energia  
 $\frac{dW^2}{dx}(E)$ : straggling médio por distância unitária  
 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_1, \theta)$ : seção de choque diferencial de espalhamento  
 $\sigma$ : seção de choque de espalhamento  
 $\sigma_0$ : desvio padrão da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero;  
 $\sigma_E$ : desvio padrão da distribuição gaussiana da perda de energia  
 $\sigma_{01}$ : seção de choque para perda de elétrons  
 $\sigma_{10}$ : seção de choque para captura eletrônica  
 $\sigma_{exp}$ : desvio padrão da energia devido à resolução experimental  
 $\theta_1$ : ângulo de incidência do feixe em relação à normal à superfície da amostra  
 $\theta_2$ : ângulo de detecção dos íons espalhados em relação à normal à superfície da amostra  
 $a_0$ : raio de Bohr  
 $a_U$ : comprimento de blindagem para o potencial interatômico universal  
b: parâmetro de impacto de espalhamento  
e: carga do elétron  
 $E_0$ : energia inicial do feixe de íons  
 $E_1$ : energia do íon antes do espalhamento



$E_2$ : energia do íon após espalhamento  
 $E_C$ : energia do centro de massa  
 $E_P$ : energia de passagem do TEA  
 $E_{out}$ : energia média do íon ao ser detectado  
 $F^\dagger(E)$ : fração de íons com carga  $+e$  no equilíbrio  
 $f_\gamma(\Delta E)$ : distribuição final da perda de energia para espalhamento em uma posição  $\gamma$  dentro da amostra  
 $f_p(\Delta E)$ : distribuição da perda de energia de penetração do íon no material  
 $f_{sc}(\Delta E)$ : distribuição da perda de energia da colisão única íon-átomo alvo  
 $H_i(E)$ : probabilidade de detecção com energia  $E$ , para íons retroespalhados numa certa posição  $(x,y,z)$   
 $K$ : fator cinemático  
 $m_1$ : massa do íon  
 $m_i$ : massa do  $i$ -ésimo elemento onde um íon é espalhado  
 $N$ : densidade atômica  
 $n_p$ : densidade superficial de nanopartículas  
 $\mathcal{Q}$ : número de íons incidentes  
 $\mathcal{Q}_0$ : perda de energia eletrônica média na colisão única para parâmetro de impacto próximo a zero  
 $V(r)$ : potencial interatômico  
 $\nu_0$ : velocidade de Bohr  
 $V_p$ : tensão aplicada a cada eletrodo toroidal do TEA, para selecionar a energia de passagem ( $E_p$ ) para o detector de *MEIS*  
 $W^2$ : straggling gaussiano  
 $X$ : raio reduzido, para cálculo da seção de choque  
 $x_i$ : concentração do elemento  $i$   
 $Z_1$ : número atômico do íon  
 $Z_i$ : número atômico do  $i$ -ésimo elemento

## Resumo

Apesar de todos os esforços feitos até hoje para explorar as propriedades estruturais de nanopartículas bimetálicas, ainda há uma restrição no que se refere a ferramentas adequadas para analisar com sucesso suas estruturas e composição. Nessa tese de doutorado, diferentes amostras contendo nanopartículas de PtPd foram sintetizadas de modo a conseguir um determinado arranjo atômico dos elementos no interior da nanopartícula, que podem ser uma estrutura caroço@casca (o que significa que um elemento está no caroço da nanopartícula e o outro elemento está presente na casca da nanopartícula) ou nanoliga. As amostras foram analisadas via MEIS (Espalhamento de Íons de Média Energia) e análise elementar espacialmente resolvida via espectroscopia de energia dispersiva (EDX) no modo STEM (Microscópio Eletrônico de Transmissão e Varredura). O uso complementar das técnicas MEIS e STEM mostrou-se de grande valia, sendo que a primeira analisa estatisticamente milhões de nanopartículas, enquanto que a segunda analisa as nanopartículas individualmente. Como fruto disso, as medidas com suas respectivas simulações conseguiram prover detalhes importantíssimos, tais como raio do caroço, espessura e composição da casca, e também distinguiu estruturas caroço@casca. Estruturas de nanoligas de PtPd e caroço de Pd foram sintetizadas com sucesso, enquanto que a tentativa de criar uma estrutura com caroço de Pt resultou em uma mistura de estruturas caroço@casca (caroço de Pt ou Pd) e nanoligas. Além disso, a sensibilidade da técnica MEIS à superfície da nanopartícula foi corroborada, sendo que ela foi capaz de quantificar a composição mais plausível da casca.

## **Abstract**

Despite all efforts that have been performed to explore the structural properties of bimetallic nanoparticles, there is still a constraint in the proper use of tools to successfully analyze their composition and structure. In this doctoral thesis different samples containing PtPd nanoparticles were synthesized in such a way to form a determined atomic arrangement of elements within the nanoparticle, which could be a nanoalloy or a core@shell structure. The samples were analysed via MEIS (Medium Energy Ion Scattering) and space-resolved elemental analysis energy dispersive spectroscopy (EDX) in the STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) mode. The complementarity of MEIS and STEM was validated, since the first technique analyses statistically million of nanoparticles, while the second ones analyses the nanoparticles individually. As a result, the measurements along with their respective simulations enabled us to obtain some very important nanoparticle details, such as the core and shell sizes, composition of the shell, and to distinguish different core@shell structures. Nanoalloys and Pd-core structures were successfully synthesized, while the attempt to produce a Pt-core resulted in a mixture of core@shell structures (Pt or Pd core) and nanoalloys. Moreover, MEIS sensitivity to the nanoparticles surface was corroborated by the fact that we were able to quantify the most plausible shell composition of the nanoparticles.

# Conteúdo

|  |           |
|--|-----------|
| Conteúdo   | VII       |
| Lista de Figuras   | X         |
| Lista de Tabelas   | 1         |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>2</b>  |
| 1.1 Nanosistemas monometálicos . . . . .                     | 2         |
| 1.2 Nanosistemas bimetálicos . . . . .                       | 4         |
| 1.2.1 Formas de NPs . . . . .                                | 4         |
| 1.2.2 Arranjo Atômico . . . . .                              | 4         |
| 1.2.3 Nanosistemas de PtPd . . . . .                         | 6         |
| 1.3 Caracterização de NPs . . . . .                          | 7         |
| 1.3.1 Estado da Arte . . . . .                               | 8         |
| 1.4 Objetivos Gerais . . . . .                               | 10        |
| <b>2 Fundamentação Teórica das Técnicas Experimentais</b>    | <b>12</b> |
| 2.1 Princípios Fundamentais . . . . .                        | 12        |
| 2.1.1 Fator Cinemático . . . . .                             | 12        |
| 2.1.2 Perda de Energia . . . . .                             | 15        |
| 2.1.3 Flutuações Estatísticas de Perda de Energia . . . . .  | 17        |
| 2.1.4 Seção de Choque de Espalhamento . . . . .              | 18        |
| 2.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford . . . . . | 19        |
| 2.3 Abordagem Teórica da técnica MEIS . . . . .              | 21        |
| 2.3.1 Seção de Choque de Espalhamento . . . . .              | 22        |
| 2.3.2 <i>Stragling</i> Gaussiano . . . . .                   | 23        |
| 2.3.3 Distribuição Final da Perda de Energia . . . . .       | 25        |
| 2.3.4 Neutralização da Carga . . . . .                       | 27        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 2.4      | Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .                     | 28         |
| 2.4.1    | Análise de Perfil em profundidade por <i>STEM-EDX</i> . . . . .     | 30         |
| <b>3</b> | <b>Metodologia Experimental</b>                                     | <b>31</b>  |
| 3.1      | Preparação de Nanopartículas . . . . .                              | 31         |
| 3.1.1    | Deposição de NPs sobre Si . . . . .                                 | 32         |
| 3.1.2    | Spin-coating . . . . .  | 32         |
| 3.2      | Equipamento Utilizado . . . . .                                     | 35         |
| 3.3      | Espalhamento de Íons de Energia Intermediária . . . . .             | 35         |
| 3.3.1    | Equipamento . . . . .   | 36         |
| 3.3.2    | Acelerador Eletrostático . . . . .                                  | 37         |
| 3.3.3    | Câmara de Análise . . . . .   | 37         |
| 3.3.4    | Goniômetro . . . . .  | 38         |
| 3.3.5    | Detector . . . . .  | 38         |
| 3.4      | Metodologia de Análise de Dados . . . . .                           | 43         |
| 3.4.1    | Análise de dados de <i>RBS</i> . . . . .                            | 43         |
| 3.4.2    | Análise de Dados de <i>MEIS</i> . . . . .                           | 46         |
| 3.4.3    | Estimativas de perfis em profundidade de EDS/EDX . . . . .          | 61         |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS</b>   | <b>63</b>  |
| 4.1      | Determinação da Resolução experimental do sistema . . . . .         | 63         |
| 4.2      | Possíveis arranjos atômicos de nanopartículas bimetálicas . . . . . | 64         |
| 4.3      | Configuração das medidas experimentais . . . . .                    | 66         |
| 4.3.1    | <i>RBS</i> . . . . .  | 66         |
| 4.3.2    | <i>MEIS</i> . . . . .   | 66         |
| 4.3.3    | Análise de perfil por <i>STEM/EDX</i> . . . . .                     | 66         |
| 4.4      | Nanopartículas bimetálicas de <i>PtPd</i> . . . . .                 | 67         |
| 4.4.1    | Amostra <i>PtPd1</i> . . . . .                                      | 67         |
| 4.4.2    | Amostra <i>PtPd2</i> . . . . .                                      | 77         |
| 4.4.3    | Amostra <i>PtPd3</i> . . . . .                                      | 88         |
| 4.5      | Resultados para todas as amostras . . . . .                         | 97         |
| 4.6      | Discussão . . . . .   | 99         |
| <b>5</b> | <b>Conclusão</b>  | <b>101</b> |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>6</b> | <b>PRODUÇÃO DO ALUNO DURANTE O DOUTORADO</b>                           | <b>102</b> |
| 6.1      | Artigo Publicado . . . . .   | 102        |
| 6.2      | Resumos publicados em anais de congressos . . . . .                    | 102        |
|          | Apêndices . . . . .  | 103        |
| A.1      | Gerador de Matrizes <i>MtxGen 1.0</i> . . . . .                        | 103        |
|          | A.1.1 Estruturas que podem ser especificadas pelo usuário . . . . .    | 104        |
|          | A.1.2 Estruturas de empilhamento que podem ser escolhidas pelo usuário | 105        |
| B.2      | Perfis estimados de STEM/EDS . . . . .                                 | 108        |
|          | B.2.1 Esquema geral das estimativas . . . . .                          | 108        |
|          | B.2.2 Aplicações . . . . .   | 108        |
| C.1      | Determinação das Dimensões de Estruturas caroço@casca . . . . .        | 113        |
|          | C.1.1 NPs esféricas . . . . .  | 113        |
|          | C.1.2 Condições para que ocorra a estrutura core@shell . . . . .       | 115        |
|          | C.1.3 Outras estruturas importantes . . . . .                          | 117        |
|          | <b>Bibliografia</b>  | <b>122</b> |

# Lista de Figuras

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | NP com estrutura . . . . .  | 7  |
| 1.2  | Estruturas possíveis estudadas . . . . .                                  | 8  |
| 1.3  | Imagens de HAADF de . . . . .   | 9  |
| 1.4  | São mostradas medidas de . . . . .  | 10 |
| 2.1  | Colisão de dois corpos. $m_1$ e $m_2$ . . . . .                           | 13 |
| 2.2  | Dependência do <i>Fator cinemático</i> ( $K(\theta)$ ) com . . . . .      | 14 |
| 2.3  | Dependência do <i>Fator cinemático</i> com o ângulo . . . . .             | 15 |
| 2.4  | Esquema representativo de um íon de massa $m_1$ e energia $E_0$ . . . . . | 16 |
| 2.5  | Poder de freamento eletrônico, $\frac{dE}{dx} _e$ , e o nuclear . . . . . | 17 |
| 2.6  | Configuração de um experimento típico de RBS. . . . .                     | 20 |
| 2.7  | Medida típica de <i>RBS</i> para . . . . .                                | 21 |
| 2.8  | Distribuição de perda de energia devido a . . . . .                       | 23 |
| 2.9  | Probabilidade de perda de energia inelástica do e . . . . .               | 26 |
| 2.10 | Diagrama do equipamento de TEM no modo de operação . . . . .              | 29 |
| 3.1  | Estágios que ocorrem na formação . . . . .                                | 33 |
| 3.2  | Equipamento de spin-coater . . . . .                                      | 35 |
| 3.3  | Equipamento de <i>MEIS</i> do LII. . . . .                                | 37 |
| 3.4  | Representação esquemática do detector . . . . .                           | 39 |
| 3.5  | Representação esquemática das <i>MCPs</i> . . . . .                       | 41 |
| 3.6  | Ilustração do detector sensível . . . . .                                 | 42 |
| 3.7  | Espectro gerado em uma medida . . . . .                                   | 42 |
| 3.8  | Espectro gerado em uma medida . . . . .                                   | 43 |
| 3.9  | Espectros de RBS de NPs de PtPd normalizados à . . . . .                  | 44 |
| 3.10 | Espectros de RBS de NPs de PtPd normalizados à . . . . .                  | 45 |
| 3.11 | Espalhamento de um íon em uma NP. . . . .                                 | 48 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.12 | Espectro experimental típico de <i>MEIS</i>                       | 49 |
| 3.13 | Espectro 2D experimental de <i>MEIS</i> , ou mapa,                | 50 |
| 3.14 | É mostrado (a) uma NP   | 52 |
| 3.15 | Dependência das simulações dos espectros de <i>MEIS</i> com       | 53 |
| 3.16 | FWHM para $\Gamma_{exp} = 600, 800$ e $1000$ eV para              | 54 |
| 3.17 | Estrutura de empilhamento de NPs na forma                         | 55 |
| 3.18 | Comparação entre simulações de <i>MEIS</i>                        | 55 |
| 3.19 | Efeito da rebinagem dos dados experimentais. A linha preta sólida | 56 |
| 3.20 | Efeito das condições de contorno (c.c.) periódicas em NPs de      | 58 |
| 3.21 | Estruturas do tipo (a) liga de PtPd, (b) Pt@PtPd                  | 58 |
| 3.22 | Simulação para os modelos com estrutura                           | 59 |
| 3.23 | $\chi^2$ em função do diâmetro da NP                              | 60 |
| 3.24 | Ilustração de como são feitas estimativas                         | 61 |
| 3.25 | Estimativa de perfil em profundidade                              | 62 |
|      |   |    |
| 4.1  | Medidas de RBS  | 64 |
| 4.2  | Estruturas possíveis para o arranjo dos elementos                 | 65 |
| 4.3  | Medidas de RBS de NPs   | 68 |
| 4.4  | Simulações de <i>MEIS</i> para                                    | 70 |
| 4.5  | Simulações de <i>MEIS</i> para                                    | 71 |
| 4.6  | $\chi^2$ em função do diâmetro                                    | 72 |
| 4.7  | Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de          | 72 |
| 4.8  | Melhora dos ajustes considerando                                  | 73 |
| 4.9  | Simulação de <i>MEIS</i> para a amostra PtPd1                     | 74 |
| 4.10 | Espectro 2D experimental e simulado                               | 75 |
| 4.11 | (a) Espectro experimental de STEM                                 | 76 |
| 4.12 | Imagem de STEM-HAADF  | 77 |
| 4.13 | Medidas de RBS  | 78 |
| 4.14 | Comparação entre os modelos                                       | 79 |
| 4.15 | Comparação entre os modelos                                       | 80 |
| 4.16 | $\chi^2$ em função do diâmetro da NP                              | 81 |
| 4.17 | $\chi^2$ em função do diâmetro da NP                              | 81 |
| 4.18 | Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de          | 82 |
| 4.19 | Simulação de <i>MEIS</i> para a amostra                           | 83 |
| 4.20 | (a) Espectro 2D experimental                                      | 84 |
| 4.21 | Simulação do espectro 1D de <i>MEIS</i>                           | 85 |



|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.22 | Uso impróprio da resolução experimental . . . . .                         | 86  |
| 4.23 | (a) Espectro de STEM . . . . .  | 87  |
| 4.24 | Imagem de STEM-HAADF . . . . .  | 88  |
| 4.25 | Medidas de RBS . . . . .  | 89  |
| 4.26 | Comparação entre os modelos . . . . .                                     | 90  |
| 4.27 | Comparação entre os modelos . . . . .                                     | 91  |
| 4.28 | $\chi^2$ em função do diâmetro . . . . .                                  | 92  |
| 4.29 | $\chi^2$ em função do diâmetro . . . . .                                  | 93  |
| 4.30 | Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de . . . . .        | 93  |
| 4.31 | (a) Espectro 2D experimental . . . . .                                    | 94  |
| 4.32 | (a) Dados experimentais de STEM . . . . .                                 | 95  |
| 4.33 | (a) Dados experimentais de STEM . . . . .                                 | 96  |
| 4.34 | Imagem de STEM-HAADF . . . . .  | 97  |
| 1    | NP esférica sendo montada a partir . . . . .                              | 103 |
| 2    | NPs do tipo (a) cônica, (b) cúbica, (c) cilíndrica . . . . .              | 104 |
| 3    | NPs do tipo (a) elipsoidal, (b) calote esférico, (c) octaédrica . . . . . | 105 |
| 4    | Diversos tipos de empilhamento que . . . . .                              | 106 |
| 5    | Aglomerações de NPs do tipo (a) bcc, (b) fcc . . . . .                    | 107 |
| 6    | NP esférica seccionada em onze esferas concêntricas. . . . .              | 109 |
| 7    | Histograma referente a estimativa de perfil da . . . . .                  | 109 |
| 8    | Figura mostrando como variam as funções . . . . .                         | 110 |
| 9    | Estimativa de perfil de profundidade para . . . . .                       | 111 |
| 10   | Estimativa de perfil de profundidade para . . . . .                       | 111 |
| 11   | Ilustração de uma NP do tipo “anéis de cebola”, na qual . . . . .         | 112 |
| 12   | Estimativa de perfil em profundidade de uma NP . . . . .                  | 112 |
| 13   | Gráfico mostrando onde é possível a formação de . . . . .                 | 116 |
| 14   | Gráfico mostrando onde é possível a formação de . . . . .                 | 117 |
| 15   | Geometria para se obter uma NP . . . . .                                  | 118 |
| 16   | Geometria para se obter . . . . .   | 118 |
| 17   | Geometria 2D de duas esferas interpenetradas. . . . .                     | 119 |
| 18   | Geometria para se obter . . . . .   | 120 |
| 19   | Geometria para se obter . . . . .   | 120 |

# Lista de Tabelas

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.1  | Estrutura esperada devido . . . . .                                     | 67 |
| 4.2  | Tamanhos usados para o caroço e para a casca . . . . .                  | 69 |
| 4.3  | $\chi^2$ para os diferentes modelos para a amostra PtPd1. . . . .       | 71 |
| 4.4  | Parâmetros utilizados para . . . . .                                    | 76 |
| 4.5  | Parâmetros utilizados para . . . . .                                    | 79 |
| 4.6  | $\chi^2$ para os diferentes modelos para a amostra PtPd2. . . . .       | 80 |
| 4.7  | Parâmetros utilizados para . . . . .                                    | 87 |
| 4.8  | Dimensões usadas para o caroço e para a casca para cada modelo. . . . . | 91 |
| 4.9  | $\chi^2$ para os diferentes modelos para a amostra PtPd3. . . . .       | 92 |
| 4.10 | Parâmetros utilizados para . . . . .                                    | 96 |
| 4.11 | Estrutura esperada devido ao processo de . . . . .                      | 97 |
| 4.12 | É mostrado o diâmetro dado . . . . .                                    | 98 |
| 4.13 | Informações estruturais extraídas de . . . . .                          | 99 |

# Capítulo 1

## Introdução

A nanociência é um ramo da ciência atualmente sob intensa pesquisa, tendo em vista que ela tem aplicações tecnológicas em diversos ramos. Em geral, “nano” refere-se a qualquer sistema que tenha uma de suas dimensões da ordem ou menor que 100 nm. O que torna interessante estudar materiais nesse regime de tamanho são os efeitos quânticos que emergem. O peculiar é que devido a esses efeitos de natureza quântica, materiais nanométricos apresentam propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas e magnéticas diferentes da forma massiva (1). NPs (nanopartículas) atraem enorme interesse no meio acadêmico e industrial devido às suas amplas aplicações tecnológicas, que podem ser modificadas a partir da variação do seu tamanho, composição e forma (2, 3, 4, 5). Em especial, NPs bimetálicas do tipo caroço@casca têm atraído a atenção da comunidade científica por apresentar diferentes propriedades se comparadas aos seus respectivos pares monometálicos (1).

### 1.1 Nanosistemas monometálicos

Metais representam mais de 75% dos elementos presentes na tabela periódica. As propriedades dos metais têm fascinado humanos desde a idade do Ferro, enquanto que Au e Ag esterlina (92,5% de prata) são conhecidos desde a idade da Pedra. Podemos inferir que um dos períodos de transformação na história humana foi a era do Bronze, na qual humanos descobriram que simplesmente misturando dois metais formando uma liga resultaria em uma liga mais forte do que a parte monometálica envolvida. Notavelmente, tal descoberta foi feita há mais de 4000 anos atrás, sendo ainda utilizada como ligas de materiais estruturados. Apesar de ainda apresentar uma melhora nas propriedades mecânicas se comparada a metais massivos (por exemplo, rigidez, ducti-

lidade, maleabilidade, propriedades ópticas e magnéticas), a formação de uma liga de dois metais modifica drasticamente suas propriedades químicas (6).

Adicionalmente às suas diversas propriedades estruturais, metais e as ligas derivadas deles têm também encontrado um valor diferenciado como nanocristais. A importância de nanocristais metálicos não são derivados apenas de seu tamanho nanométrico, mas mais notavelmente de suas propriedades que são extremamente dependentes do seu tamanho e da sua forma, que são aplicáveis em uma série de reações químicas, tais como acoplamentos (que podem ser magnéticos), hidrogenação, e deshidrogenação que são amplamente utilizadas na indústria farmacêutica, tanto quanto na produção de polímeros, pesticidas, e corantes (7, 8).

Nanocristais metálicos são fascinantes em virtude de suas propriedades ópticas que são dependentes da composição, tamanho, e forma. Um exemplo típico é o Au (que é inerte na forma massiva), um metal altamente reativo que rapidamente absorve luz visível a partir da estimulação dos plasmons ressonantes de superfície quando os mesmos se encontram no regime nanométrico. De maneira curiosa, as propriedades ópticas de nanocristais de Au podem ser melhoradas se uma liga com outro metal é formado. Por exemplo, o campo elétrico próximo associado com os efeitos ópticos podem ser intensificados com a incorporação de Ag. Isto sugere que as investigações de nanocristais bimetálicos são interessantes do ponto de vista tecnológico, incluindo aplicações em sensores, mapeamento, imagens, catálise e diversas outras, havendo uma literatura enorme de tais aplicações.

Nas décadas passadas, nanoestruturas baseadas em Pt atraíram considerável atenção da comunidade científica devido às suas potenciais aplicações derivadas de suas únicas propriedades catalíticas, eletrônicas e na área de sensores. No entanto, em virtude do alto custo e das reservas limitadas de Pt, torna-se urgente a redução do uso de Pt nos processos de aplicação. Atualmente, procura-se substituir a Pt por um metal secundário (9, 10, 11). As nano-estruturas bimetálicas baseadas em Pt com menor consumo de metais caros como Pt não podem somente herdar as propriedades da Pt constituinte, mas também normalmente mostram atividade superior quando comparadas com as nanoestruturas monometálicas de Pt. Além disso, é bem difundido que a eficiência e a seletividade de nanocristais compostos de metais (incluindo nanocristais bimetálicos) direcionadas a um processo catalítico específico poderia ser otimizado modificando as faces expostas dos nanocristais (12, 13, 14). Nessas condições, uma variedade de estruturas tem sido geradas para nanoestruturas bimetálicas baseadas em Pt em uma ampla faixa de composições, tais como: PtPd, PtAu, PtAg, PtCu, PtFe, PtNi, PtMn (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23). O domínio preciso das estruturas superficiais e com-

posições é altamente favorável para criação de novas nanoestruturas baseadas em Pt, exibindo performance melhorada e eficiência de utilização da Pt aprimorada.

Em virtude de sua alta atividade catalítica derivada da presença dos elementos catalíticos Pt e Pd, as nanoestruturas bimetalicas de PtPd são particularmente favoráveis à redução do consumo da Pt (24, 25, 26, 27). Por exemplo, nanodentritos de PtPd mostram uma atividade de redução do oxigênio muito maior do que catalisadores comerciais de Pt, isso sendo devido a presença de estruturas na superfície altamente ativas e uma área superficial maior. Como consequência da presença de Pd na superfície de sementes de Pt, as nanoestruturas binárias de Pt/Pd exibem muito menos auto-envenenamento e uma energia de ativação menor se comparada com nanocubos individuais de Pt(25). Todavia, deve ser notado que esse sucesso diferenciado na fabricação de nanocristais de PtPd são primordialmente heteroestruturas e estruturas core@shell (24, 25, 26, 28, 29, 30). Aliás, os nanocristais de PtPd já divulgados na literatura tem pouca variedade de estruturas e composição, as quais são importantes para um design lógico de catalisadores de PtPd ativos com aplicações práticas potenciais. Nesse aspecto, seria uma tarefa interessante e desafiadora se conseguíssemos controlar as ligas de nanocristais de PtPd, incluindo ambos forma e composição, as quais serão apropriadas para estudos catalíticos.

## 1.2 Nanosistemas bimetalicos

Como discutido na seção anterior, os nanosistemas bimetalicos têm atraído considerável atenção, devido ao fato de que as propriedades dos respectivos sistemas monometalicos podem ser melhoradas, havendo ainda uma economia do material que foi substituído por outro metal mais barato.

### 1.2.1 Formas de NPs

Enquanto que composta de dois elementos, o arranjo dos elementos em nanocristais bimetalicos pode diferir em termos de ordem atômica, estrutura cristalina, estrutura interna (com número diferente de defeitos ou planos faltando), forma ou tipo das faces, tanto quanto sua configuração (dimérico, dendrico, carço@casca, incluindo concêntrico/não-concêntrico).

### 1.2.2 Arranjo Atômico

O arranjo atômico de nanocristais pode ser classificada como sendo dividida em duas classes(6): *liga* e *compostos intermetalicos*. Nessa tese de doutorado, o termo *liga* denota

que os elementos estão completamente e randomicamente misturados no nanocristal. Em contraste, um *composto intermetálico* refere-se a um sistema que tem ambas ordem de longo alcance e estequiometria bem definidas. Tais especificações são importantes por que *compostos intermetálicos* e *ligas* tendem a ter diferentes propriedades mesmo que eles compartilhem a mesma composição elementar e razão atômica. Vamos estudar os dois casos em diferentes seções:

### 1.2.2.1 Ligas

Em alguns sistemas, com as mais diversas aplicações, sabe-se que ligas de metais exibem propriedades que são únicas e geralmente superiores aos seus constituintes monometálicos (31, 32, 33). Abaixo estão três mecanismos básicos que favorecem a formação de uma liga de dois metais  $M$  e  $N$  (34).

- a ligação  $M$  e  $N$  é mais forte do que as ligações  $M-M$  e  $N-N$ ;
- os dois metais têm parâmetros de rede parecidos (por exemplo, estrutura cristalina e parâmetro de rede);
- os dois metais possuem energias de superfície similares.

As condições acima, se satisfeitas, mostram as condições de um sistema termodinamicamente estável.

### 1.2.2.2 Compostos intermetálicos

Termodinamicamente, a formação de uma *liga* ou de um *composto intermetálico* pode ser calculada se considerarmos uma mudança na energia de Gibbs com a formação de uma liga, que é dada por:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (1.1)$$

aqui  $\Delta H_{mix}$  e  $\Delta S_{mix}$  são as mudanças na entalpia e na entropia durante a formação da liga, respectivamente, e  $T$  é a temperatura absoluta. Em princípio, o arranjo atômico dos elementos deveria ser determinado pelo estado termodinâmico mais favorável, minimizando a energia,  $\Delta G_{mix}$ , para um dado conjunto de condições experimentais. No entanto, tal equação não teve muito sucesso na sua aplicação. Para uma descrição termodinamicamente correta na escala nanométrica é necessário levar em conta termos energéticos devidos à deformação volumétrica, defeitos, e à superfície do material(34, 35).

O amplo interesse de *compostos intermetálicos*, ultrapassando *ligas*, advém do fato de que as propriedades são melhoradas em conjunto com um controle mais alto de sua composição e estrutura superficial. Recentemente, *compostos intermetálicos* têm emergido como nanomateriais superiores, especialmente no contexto da catálise e magnetismo.

### 1.2.2.3 Nanocristais Core@shell

Conforme mostrado na Fig. 1.1 um sistema core(caroço)@shell(casca) consiste de um caroço com forma qualquer (metal  $M$ ), coberto com uma casca de um outro metal ( $N$ ), cuja notação tipicamente é  $M@N$ . Um processo típico de síntese desse tipo de estrutura consiste em usar um método de “seed”, no qual o nanocristal pré-formado (geralmente denotado como “seeds” ou “templates”) age como sítios heterogêneos de nucleação para que átomos de um metal  $N$ , gerados a partir de redução química ou decomposição térmica de um precursor contendo um metal  $N$ . Esse método foi primeiramente utilizado para gerar partículas coloidais e que podem ser alteradas para serem template de qualquer geometria (esfera, prismas, poliedros e bastões). Repetindo esse método sequencialmente estruturas core@shell com várias camadas podem ser geradas, lembrando a tal aclamada estrutura de anéis de cebola (onion-ring (36, 37)). Tal processo de síntese tornou-se tão refinado que é possível a síntese de uma estrutura core@shell com a espessura da casca controlável até a ordem de uma camada atômica, cujas aplicações são diversas, tais como (6):

- aumento da atividade catalítica através do acoplamento eletrônico ou efeito da deformação volumétrica;
- melhora na estabilidade química e térmica;
- melhora e aperfeiçoamento da atividade óptica;
- aumento da anisotropia magnética.

### 1.2.3 Nanosistemas de PtPd

NPs de PtPd apresentam muito interesse na nanociência devido às suas propriedades catalíticas particulares, sendo usadas como catalizadores para hidroisomerização e hidrotratamento. Em particular, NPs de PtPd formando uma estrutura caroço@casca (um elemento está no caroço e outro na casca, Fig. 1.1) têm sido muito estudadas devido ao fato de elas apresentarem propriedades catalíticas diferente do seu estado massivo.

Isto se deve ao fato de que a atividade catalítica de NPs é muito dependente do elemento que está na sua superfície (38). Além disto, as propriedades de nanosistemas são fortemente dependentes de seu tamanho, morfologia, arranjo atômico e estados de superfície (39). Vários estudos foram feitos sobre o arranjo dos elementos no interior da NP (40, 41, 42, 43, 44), os quais serão detalhados nas subseções a seguir.

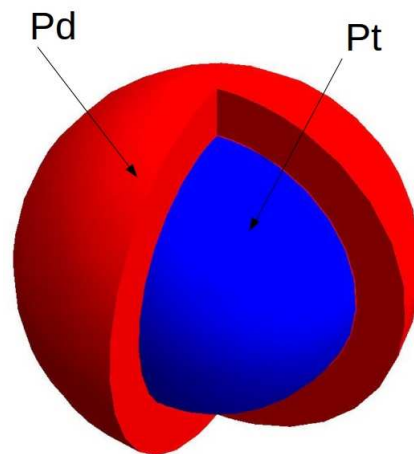


Figura 1.1: NP com estrutura Pt(carço)@Pd(casca).

### 1.3 Caracterização de NPs

A caracterização de NPs é uma tarefa desafiadora, devido à necessidade da associação de diversas técnicas experimentais, usadas de maneira consistente (45, 46). Em especial, podemos usar feixes de íons para caracterizar materiais nanométricos, devido ao fato que o feixe de íons ao penetrar o material interage com a amostra, perdendo energia, e quando coletados por um detector, obtém-se um espectro típico de contagens por energia. *MEIS*, ou do inglês Medium Energy Ion Scattering (Espalhamentos de Íons de Energia Média), é uma técnica analítica capaz de dar informações detalhadas sobre a estruturas de nanopartículas, sendo primordial que haja uma considerável diferença entre os números atômico dos constituintes da amostra (ou seja, que o fator cinemático de cada elemento seja diferente e não haja sobreposição de picos no espectro de *MEIS*) e que o substrato seja um material condutor e leve (47, 48, 49).



### 1.3.1 Estado da Arte

Em um trabalho pioneiro (49), foram estudadas NPs de Pt-Rh depositadas sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e através de simulações 3D de nanoestruturas, o arranjo atômico dos elementos no interior destas nanopartículas foi obtido, mesmo quando submetidas a tratamentos térmicos. Sortica (47, 48, 50, 51) conseguiu caracterizar NPs de CdSe/ZnS através de experimentos de *MEIS*, e simulações utilizando o software PowerMEIS (47). Comparando diferentes modelos para os quantum dots (ver Fig. 1.2) com dados experimentais de *MEIS*, obtiveram-se informações estruturais da amostra. O Software PowerMEIS (47, 48) vem sendo desenvolvido pelo *LIII*, e através dele é possível simular espectros de *MEIS* considerando espalhamento único, plural e múltiplo (52).

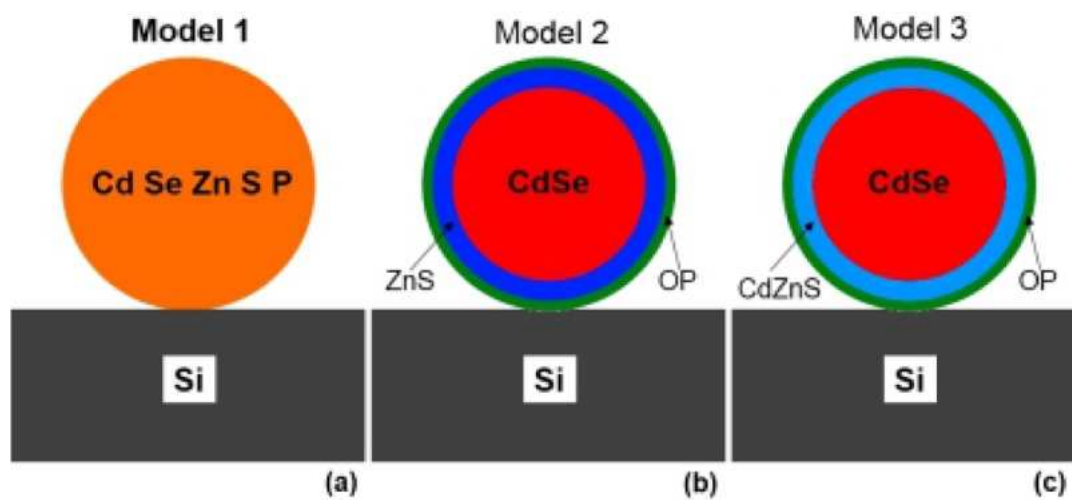


Figura 1.2: Estruturas possíveis estudadas de NPs de CdSe/ZnS. *OP* denota uma camada externa de surfactante. Figura extraída de (47).

Estudos de NPs de PtPd podem ser encontrados na literatura usando várias técnicas para revelar o arranjo atômico dos átomos no interior da NP, na qual Cs-Corrected *STEM* (Microscopia Eletrônica de transmissão e varredura corrigida em aberração esférica) (53) foi utilizada para investigar a estruturas de NPs de PtPd, cujo diâmetro está na ordem de 20 nm. Neste trabalho, estudou-se a forma e a morfologia de NPs de PtPd, evidenciando a formação de estruturas dodecaédrica, octaédrica e placa triangular, conforme mostrado na Fig. 1.3 (53).

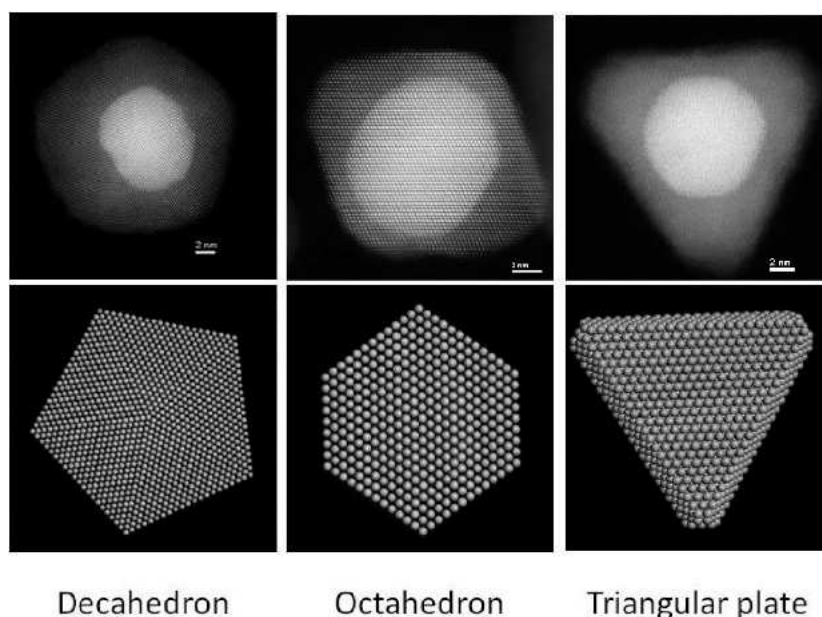


Figura 1.3: Imagens de HAADF de NPs de PtPd com diâmetro de aproximadamente 20 nm. Retirado de (53).

O grupo de *Espectroscopia de Elétrons* situado na *UFRGS* tem desenvolvido muitas pesquisas relacionadas ao entendimento de NPs bimetálicas. Dentre os trabalhos desenvolvidos no grupo, destaca-se o estudo de NPs de PtPd usando as técnicas Espectroscopia de Fotoelétrons, ou *XPS* (X-ray Photoelectron Spectroscopy), em conjunto com *EXAFS* (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (54, 55). Em tal trabalho foi mostrado que NPs de PtPd formam uma estrutura Pt@Pd (caroço@casca) se submetidas a tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos foram processos de redução em atmosfera de hidrogênio e posterior sulfetação sob  $H_2S$  e aquecimento em vácuo. Foi mostrado que inicialmente os átomos de Pt e Pd não possuem localização preferencial dentro das NPs bimetálicas e que o processo de redução promove um rearranjo atômico com migração dos átomos de Pd para a superfície. Um tratamento posterior de sulfetação aumentou a tendência de rearranjo atômico observada, formando uma estrutura caroço@casca com um caroço rico em átomos de Pt, e a casca rica em Pd (Fig. 1.4).

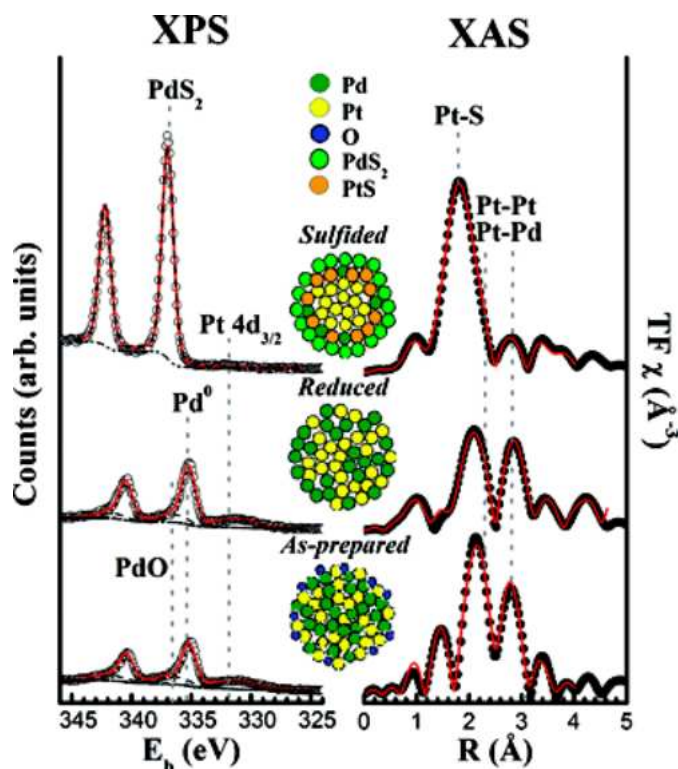


Figura 1.4: São mostradas medidas de XPS e XAS para NPs de PtPd mediante diferentes tratamentos térmicos. Extraído de Ref. (56).

## 1.4 Objetivos Gerais

Pretende-se aqui caracterizar NPs de PtPd pela técnica *MEIS*. A vantagem da técnica *MEIS* é que ela não analisa somente uma região local da amostra, como microscopias convencionais, mas sim uma ampla região da mesma (aproximadamente 50 milhões de NPs). Além do mais, devido à sua resolução subnanométrica, tal técnica é capaz de nos dar o arranjo atômico dos elementos no interior da NP.

As técnicas usualmente utilizadas, tais como XAS e XPS, não são capazes de dar informações detalhadas sobre a estrutura da NP, tais como tamanho médio, tamanho do caroço e da casca e distribuição de tamanhos. Tais técnicas conseguem sondar uma grande área da amostra, mas não conseguem distinguir com precisão diferentes estruturas para o arranjo atômico dos elementos no interior da NP. Por exemplo, a técnica Cs-Corrected STEM consegue identificar a presença da estrutura caroço@casca, mas ela não

é apropriada para analisar diversas nanoestruturas e obter uma estatística que permita dar informações detalhadas da NP. Espalhamento de íons de energia média, ou Medium Ion Energy Scattering *MEIS* do inglês, é uma técnica baseada na interação de íons com a matéria que é apropriada para estudar materiais nanométricos devido à sua alta resolução em energia e sensibilidade à superfície do material. É claro que a técnica *MEIS* tem suas limitações, como, por exemplo, o fato de que o substrato tem que ser “leve” (número atômico muito menor do que os elementos que estão depositados no substrato) e não pode ser isolante, além de que é necessário que haja uma diferença considerável de número atômicos entre os constituintes na amostra. No caso de NPs de *PtPd* depositadas sobre Si, há uma grande diferença entre os números atômicos dos constituintes da amostra, o que torna esse sistema apropriado para ser estudado pela técnica *MEIS*.

## Capítulo 2

# Fundamentação Teórica das Técnicas Experimentais

Nesse capítulo será apresentada a fundamentação teórica das técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho. Começaremos mostrando os princípios fundamentais para o entendimento da interação de íons com a matéria. Abordaremos os conceitos de *Fator Cinemático*, *Perda de Energia*, *Stragglng* e *Seção de Choque de Espalhamento*. Em seguida mostraremos a técnica *RBS* e a maneira que ela foi utilizada nesse trabalho. Por último serão mostradas as técnicas *MEIS* e *STEM*, que são o foco deste trabalho.

### 2.1 Princípios Fundamentais

Aqui serão apresentados os princípios fundamentais da interação de íons com a matéria.

#### 2.1.1 Fator Cinemático

Um íon quando percorre um material, ele perde energia devido a vários fenômenos. Começaremos introduzindo o conceito mais fundamental para a compreensão de *RBS*, que é o conceito de *Fator Cinemático*. Considere um íon de massa  $m_1$  interagindo com um núcleo atômico com massa  $m_2$  conforme a Fig. 2.1. O núcleo é considerado como estando em repouso. Suponha também que haverá uma colisão elástica entre o íon e o núcleo (isto significa desconsiderar perda de energia eletrônica). Intuitivamente, esperamos que devido à colisão, o íon será retroespalhado, pois o feixe de íons é muito mais leve que o alvo. Como a colisão é supostamente elástica, podemos calcular as velocidades finais do

íon e do núcleo após a colisão a partir da conservação do momento linear e da energia total do sistema. Assim, podemos obter a razão entre a energia do íon após colisão,  $E_1$ , e sua energia inicial,  $E_0$ , conforme mostrado nas Refs. (57, 58). Tal razão é denominada de *Fator Cinemático* e pode ser escrita como:

$$K(m_1, m_2, \theta) = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 \sin^2(\theta)} + \frac{m_1}{m_2} \cos(\theta)}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)} \right]^2. \quad (2.1)$$

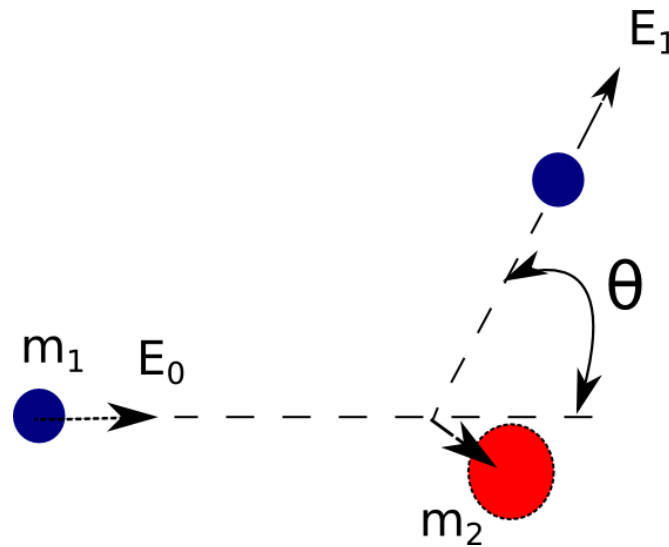


Figura 2.1: Colisão de dois corpos.  $m_1$  e  $m_2$  são as massas do íon incidente e do átomo alvo, respectivamente.  $E_0$  e  $E_1$  são a energia inicial e final do íon, e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento (todas as quantidades estão definidas no referencial do laboratório).

Assim, em um experimento de RBS podemos inferir quais elementos estão presentes na amostra a partir da medida da energia do íon e do seu ângulo de retroespalhamento antes e após a colisão com o alvo.

A Fig. 2.2 mostra como o *Fator Cinemático* varia com o ângulo de retroespalhamento para diversos valores da massa atômica do elemento alvo, sendo que podemos notar que ele assume valores maiores para elementos mais pesados e é mais dependente em  $\theta$  quanto mais leve for o elemento alvo. Na Fig. 2.3 é mostrado como o *Fator Cinemático* varia com o ângulo de retroespalhamento e a massa atômica do elemento utilizado para o

sistema de NPs de PtPd depositadas sobre Si(100). Aqui foi fixada a massa do íon,  $m_1$ , em 4 u (que corresponde aproximadamente a um feixe de  $\text{He}^+$ ), enquanto que a massa da amostra,  $m_2$ , foi admitida como sendo igual a 195,08, 106,42 e 28,082 que corresponde a Pt, Pd e Si, respectivamente. O ângulo de espalhamento assume valores entre  $108^\circ$  a  $132^\circ$ . Podemos ver em tal figura que a dependência em  $\theta$  é mais acentuada para elementos alvos mais leves e que ele assume valores menores para elementos mais leves. O conhecimento do *fator cinemático* para uma dada energia do feixe incidente é primordial para que consigamos fazer experimentos de *MEIS* bem sucedidos. Isto ocorre em virtude de que quanto maior a diferença de massa entre elementos na amostra, maior a diferença entre seus fatores cinemáticos, então será mais fácil separá-los no espectro obtido de *MEIS*.

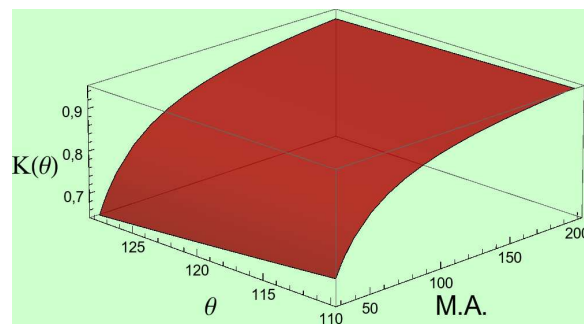


Figura 2.2: Dependência do *Fator cinemático* ( $K(\theta)$ ) com o ângulo de retroespalhamento,  $\theta$ , e a massa atômica (M.A.) dos elementos. Nota-se claramente que a dependência em  $\theta$  é mais acentuada para elementos mais leves.

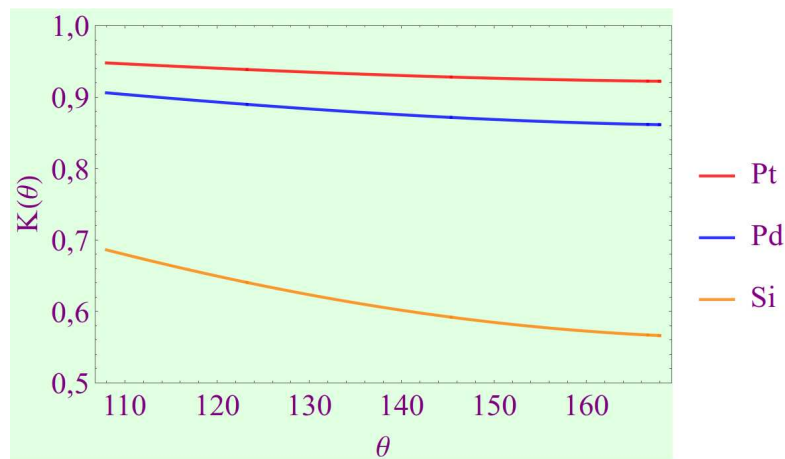


Figura 2.3: Dependência do *Fator cinemático* com o ângulo de retroespalhamento  $\theta$  para os elementos Pt (M.A. = 195), Pd (M.A.= 106) e Si (M.A. = 32). Notamos que a dependência em  $\theta$  é maior para elementos mais leves.

### 2.1.2 Perda de Energia

Um íon ao penetrar num material perde energia devido a interações com os elétrons ou com o núcleo atômico do material a ser analisado. Tal perda de energia pode ser classificada em dois tipos: perda de energia nuclear e perda de energia eletrônica. A perda de energia nuclear deve-se à interação do íon com o potencial blindado dos núcleos atômicos do material, enquanto a perda de energia eletrônica inelástica deve-se a vários processos, como por exemplo, colisões dos elétrons do íon com os elétrons do material, excitação ou ionização do meio e ionização ou captura eletrônica do próprio íon.

Considere um feixe incidindo na amostra com energia  $E_0$ , massa  $m_1$  e número atômico  $Z_1$ , que atravessa um alvo que tem massa  $m_2$ , número atômico  $Z_2$  e espessura  $\Delta X$ , com uma densidade areal igual a  $Nt$ , sendo  $N$  a densidade de partículas (ver Fig. 2.4). Ao atravessar completamente o alvo ele perde uma energia igual a  $\Delta E$ .



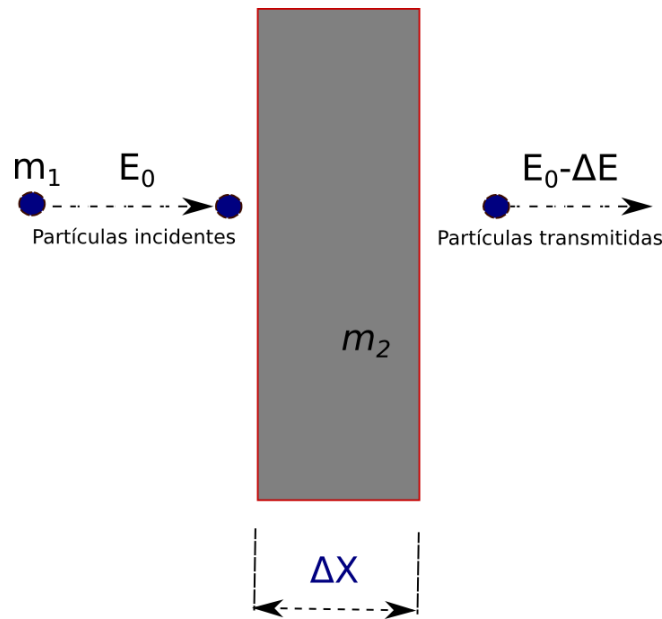


Figura 2.4: Esquema representativo de um íon de massa  $m_1$  e energia  $E_0$ , que ao atravessar um alvo de massa  $m_2$  e espessura  $\Delta X$ , tem uma energia final dada por  $E_0 - \Delta E$ .

Como função da energia do íon, dois processos são dominantes: interação do projétil com os elétrons livres da amostra, e as interações do projétil com os núcleos blindados. Assim, temos duas contribuições para a perda de energia:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}|_e + \frac{dE}{dx}|_n, \quad (2.2)$$

aqui  $\frac{dE}{dx}|_e$  é a contribuição eletrônica para a perda de energia e  $\frac{dE}{dx}|_n$  é a contribuição nuclear para a perda de energia. Na Fig. 2.5 é mostrada a dependência do poder de freamento com a energia do íon. Para baixas energias, como se pode ver, o poder de freamento nuclear é predominante (esse é o regime de energia tipicamente usado em LEIS (Espalhamento de Íons de Baixa Energia) (59, 60), em que o íon possui energias menores do que 10 keV). No entanto, para energias intermediárias e altas energias, o poder de freamento eletrônico é predominante. Para energias da ordem de MeV, a perda de energia é devido à parte eletrônica e tem um valor relativamente baixo. Em energias intermediárias (entre 100 e 200 keV), que é justamente onde são feitas as medidas de MEIS, há um valor alto para a perda de energia eletrônica e negligenciável da perda de energia nuclear.

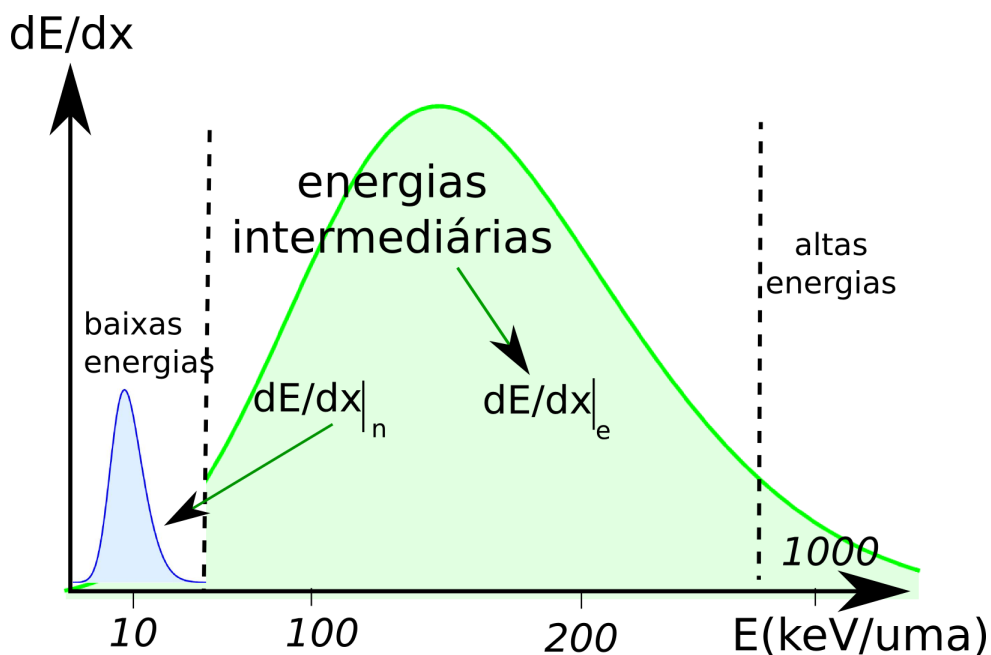


Figura 2.5: Poder de freamento eletrônico,  $\frac{dE}{dx}|_e$ , e o nuclear,  $\frac{dE}{dx}|_n$ , em função da energia do íon.

### 2.1.3 Flutuações Estatísticas de Perda de Energia

Flutuações estatísticas de perda de energia, ou *Straggling* (58), é um fenômeno importante para análise por feixe de íons. Ele acarreta um alargamento da distribuição em energia das partículas. Isto é devido a flutuações estatísticas no número de processo de colisões, ou seja, dois íons interagindo com o alvo perdem energias diferentes durante seu percurso na amostra, mesmo que eles tenham percorrido uma mesma distância.

No regime de altas energias ( $E \approx \text{MeV}$ ), onde podemos negligenciar correções de movimentos orbitais, blindagem do projétil, excitação e correções relativísticas, costuma-se utilizar a aproximação de Bohr (58):

$$\left(\frac{dW^2}{dx}\right)_B = 4\pi(Z_1e^2)^2NZ_2, \quad (2.3)$$

onde  $N$  é a densidade atômica do material e  $e$  é a carga do elétron. O *straggling* de Bohr geralmente é admitido como limite superior no cálculo de flutuações estatísticas de perda de energia, tais como como o *straggling* de Lindhard (61) e Chu (62).

### 2.1.4 Seção de Choque de Espalhamento

A probabilidade de um íon do feixe sofrer espalhamento em um elemento  $i$ , em um ângulo sólido  $d\Omega$  no detector localizado a um ângulo de espalhamento  $\theta$ , está diretamente associado ao conceito de seção de choque de espalhamento. A seção de choque diferencial em um dado ângulo de espalhamento é definida como a razão entre o número de partículas espalhadas em um ângulo sólido  $d\Omega$  por unidade de tempo e a intensidade de partículas incidente. A sua dependência com o ângulo de espalhamento, para o caso de forças centrais, é mostrada na seguinte equação:

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin(\theta)} \left| \frac{db}{d\theta} \right|, \quad (2.4)$$

aqui  $b$  é o parâmetro de impacto de espalhamento (57). O ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa como função do parâmetro de impacto pode ser obtido através da equação da órbita (57):

$$\theta_c(b, r, E_c) = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r \sqrt{r^2 \left(1 - \frac{V(r)}{E_c}\right) - b^2}}, \quad (2.5)$$

onde  $\theta_c$  é o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa,  $r$  é a distância do íon ao centro de massa do sistema, e

$$E_c = E_1 \frac{m_i}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

é a energia também no referencial do centro de massa. Em geral, no regime de faixas de altas energias, utilizado em *RBS*, podemos supor que os íons sofrem espalhamento pela interação com um potencial  $V(r)$  coulombiano, e nesse caso a seção de choque de Rutherford (57, 58):

$$\left( \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \right) = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\theta_c/2)} \right]^2, \quad (2.7)$$

a qual transformada para o referencial do laboratório fica:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1}\right]^2 \frac{4}{\sin^4(\theta/2)} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)^2\right]^{1/2} + \cos(\theta) \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)^2\right]^{1/2}}, \quad (2.8)$$

a partir daí vemos que ela é função das seguintes grandezas:

1. número atômico do feixe de íons (projétil),  $Z_1$ ;
2. número atômico dos elementos da amostra (alvo),  $Z_2$ ;
3. Energia do feixe de íons,  $E_1$ .

Tais grandezas podem ser escolhidas antes do experimento. Dada uma certa amostra a ser analisada, os principais parâmetros experimentais que podemos mudar para conseguir uma melhor medida são o feixe de íons e a energia do feixe de íons. A seção de choque de Rutherford pode ser utilizada no regime de energia da ordem de MeV, porque neste regime de energia a blindagem dos elétrons pode ser desprezada, sendo então adequada para a técnica *RBS*.

## 2.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

*RBS* é uma técnica baseada na interação de íons com a matéria amplamente utilizada para estudar principalmente filmes finos (63, 64). Neste caso, o intuito de fazer medidas de *RBS* é obter a estequiometria geral dos elementos, tanto quanto conseguir informações sobre a espessura do filme. Nesta tese de doutorado, medidas de *RBS* foram efetuadas para que consigamos obter tais informações mais rapidamente sobre o sistema. Medidas de *RBS* são muito mais rápidas que as de *MEIS*. A partir destas medidas também podemos inferir qual das amostras tem sinal mais forte, ou seja, as NPs estão menos dispersas sobre o substrato. Isto significa que sua densidade areal é maior (densidade areal corresponde à quantidade de NPs por centímetro quadrado).

Na técnica *RBS* devido ao fato de que as medidas são feitas com feixes com energia da ordem de MeV, a física do problema pode ser analisada utilizando os princípios da Seção 2.1.1. Em um experimento típico de *RBS* uma fonte de íons incide sobre a amostra, e os íons retroespalhados são analisados por um detector de estado sólido que faz um ângulo com a direção de incidência do feixe de  $165^\circ$ . Tal ângulo de detecção corresponde a uma

otimização da resolução em massa do sistema. A Fig. 2.6 mostra a configuração típica de um experimento de *RBS*.

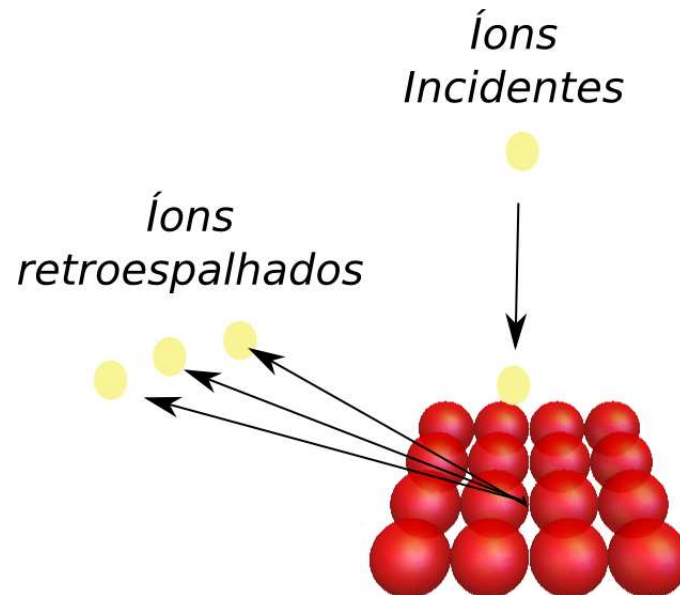


Figura 2.6: Configuração de um experimento típico de RBS. Um feixe de íons incide perpendicularmente à amostra e os íons retroespalhados são detectados por um detector de estado sólido que faz um ângulo de  $165^\circ$  com a direção de incidência do feixe.

Um espectro típico de *RBS* de NPs de PtPd depositadas sobre Si medidas usando um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 1,2 MeV é mostrado na Fig. 2.7. Em tal figura as setas mostram a presença de Si, Pd e Pt, sendo que a posição de cada elemento é bem distinta em virtude da grande diferença de número atômico. Novamente, a finalidade de medidas de RBS aqui é determinar qual a melhor amostra para serem feitas medidas subsequentes de MEIS, e também obter a estequiometria dos elementos presentes na NP.

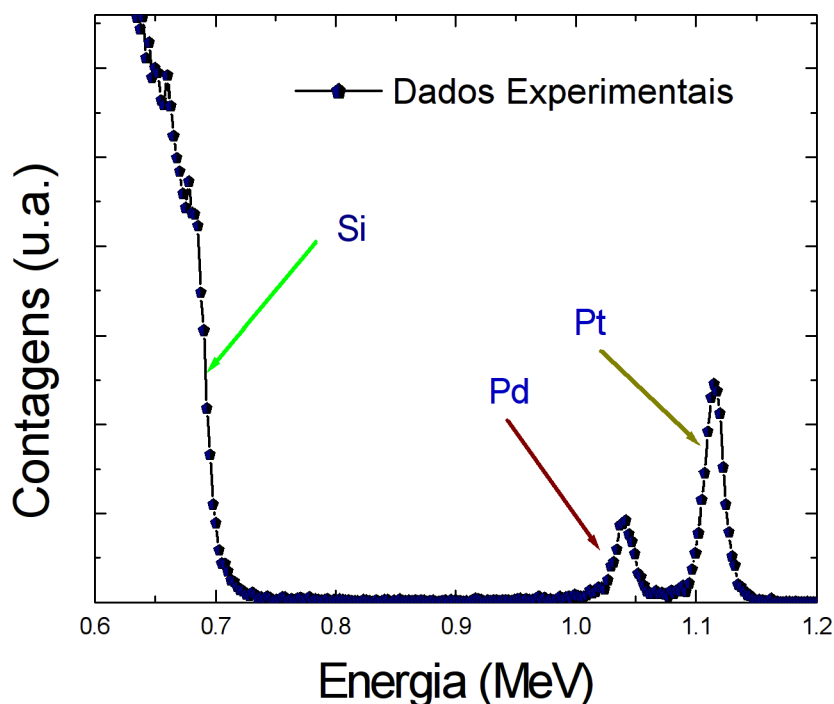


Figura 2.7: Medida típica de *RBS* para NPs de PtPd depositadas sobre Si.

### 2.3 Abordagem Teórica da técnica MEIS

Na seção anterior foi apresentada a técnica *RBS* juntamente com suas fundamentações teóricas. No entanto, tal técnica não é apropriada para analisar sistemas com dimensões da ordem de 10 nm ou menor. Isto é devido à sua baixa resolução em energia. Além do mais, para analisar materiais como NPs, é necessário também uma grande sensibilidade à estrutura e ao arranjo dos elementos no interior da NP. Para este fim, é necessário um detector melhor e que mais íons retroespalhados sejam coletados, para que assim possamos conseguir informações do sistema através de simulações Monte Carlo (MC). Na técnica MEIS utiliza-se um sistema de detecção composto pelo TEA, um conjunto de MCPs e um PSD. Este sistema faz com que se consiga uma resolução em energia até duas ordens de grandeza melhor do que o de *RBS*.

O regime típico de energia usado varia entre 100 e 200 keV, e geralmente utiliza-se um feixe de *H* ou *He*. Nesta faixa de energia em que são efetuadas medidas de *MEIS* ocorrem modificações da teoria usual que descreve a interação de íons com a matéria. Assim, para descrever corretamente a interação do íon com o material algumas modificações na teoria são necessárias. No entanto, devemos ter em mente que os princípios básicos que regem

a técnica *MEIS* são os mesmos que os de *RBS*. Devido à faixa de energias que é utilizada em uma medida de *MEIS*, uma outra abordagem é necessária para o cálculo da seção de choque de espalhamento. Além disto, como o detector usado é eletrostático, íons retroespalhados que possuem uma carga nula não serão detectados. Para isto também é necessário que seja computada a fração de íons que tiveram sua carga neutralizada.

### 2.3.1 Seção de Choque de Espalhamento

Como dito anteriormente, devido à faixa de energias que são utilizadas em uma medida de *MEIS*, a Seção de Choque de Rutherford não pode ser mais utilizada, sendo necessária outra abordagem. Então, deve-se usar um potencial que combine o potencial coulombiano do núcleo positivo com uma função que represente a blindagem dos seus elétrons, tal que:

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{Z_1 Z_2 e^2 / r}, \quad (2.9)$$

é a função blindagem interatômica, onde  $V(r)$  pode ser considerado como sendo o potencial de Moliere ou o de Lenz-Jensen. Aqui destacamos o potencial interatômico universal dado pela função blindagem:

$$\begin{aligned} \Phi_U(X) = & 0,181 \exp(-3,2X) + 0,5099 \exp(-0,9423X) \\ & + 0,2802 \exp(-0,4028X) + 0,02817 \exp(-0,2016X), \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde:

$$X = r/a_U, \quad (2.11)$$

$$a_U = 0,8854 \frac{a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}}, \quad (2.12)$$

aqui  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  é o raio de Bohr,  $X$  é definido como sendo o raio reduzido e  $a_U$  é o comprimento da blindagem para o potencial universal(65). O potencial universal pode

ser obtido das equações 2.9 e 2.10. Substituindo:

$$X = r/a_U \quad (2.13)$$

$$\beta = \frac{b}{a_U} \quad (2.14)$$

$$\epsilon = \frac{E_c}{Z_1 Z_2 \frac{e}{a_U}} \quad (2.15)$$

na equação 2.5 obtemos a seção de choque para o potencial universal pela equação:

$$\theta_c(\beta, X, \epsilon) = \pi - 2 \int_{X_0}^{\infty} \frac{\beta dX}{X^2 \left[ 1 - \frac{\Phi(X)}{X\epsilon} - \left( \frac{\beta}{X} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.16)$$

### 2.3.2 Straggling Gaussiano

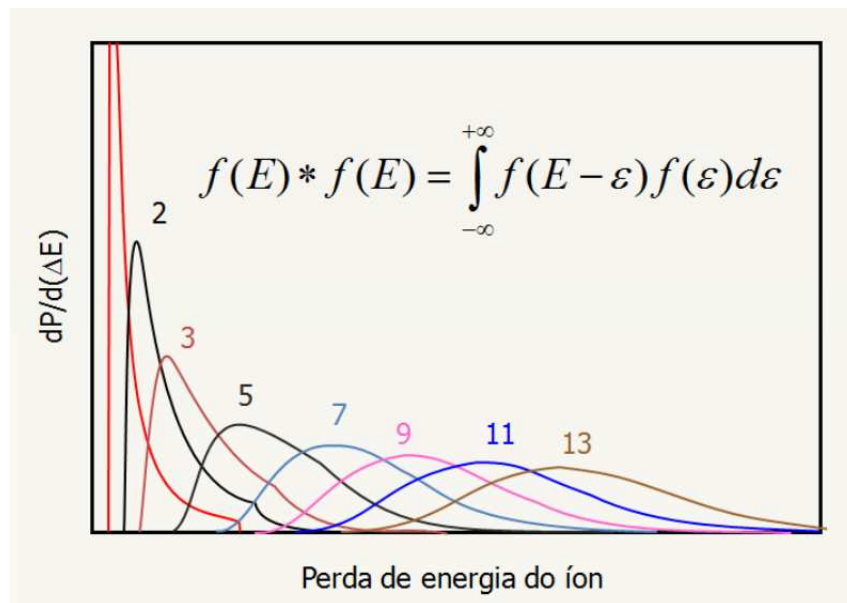


Figura 2.8: Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material para diversos valores do número de colisões com o alvo. Podemos notar que quanto mais interações houverem, menor será a assimetria, e a distribuição de perda de energia tenderá a uma gaussiana.

Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas. Assim, a perda de energia para duas partículas



com mesma energia percorrendo uma distância  $\Delta X$ , não será necessariamente a mesma, havendo então uma distribuição de perda de energia. Ao atravessar uma certa distância no material, o íon interage com um grande número de átomos e a distribuição da perda de energia tende a ser uma gaussiana, de acordo com o teorema do limite central, que é ilustrado na Fig. 2.8. Pode-se observar nessa ilustração que a distribuição de perda de energia, após uma grande número de interações, tende a ser uma gaussiana com a seguinte forma:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma_E \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_{out})^2}{2\sigma_E^2}}, \quad (2.17)$$

sendo  $\sigma_E^2$  a variância da distribuição de perda de energia, que é dada por:

$$\sigma_E^2 = W^2 + \sigma_{exp}^2, \quad (2.18)$$

$$\sigma_{exp} = \frac{\tau_{exp}}{\sqrt{8 \ln(2)}}, \quad (2.19)$$

e  $\tau_{exp}$  é a largura à meia altura (FWHM) em energia devido à resolução experimental. O alargamento da distribuição de perda de energia ( $W^2$ ) após o íon percorrer uma distância  $\Delta X$  é chamado de *straggling*.

Como foi mostrado na Seção 2.1.3, para altas energias ( $E \approx \text{MeV}$ ) utiliza-se a aproximação de Bohr para o cálculo do *straggling*. Para energias mais baixas, na região utilizada em *MEIS*, o *straggling* de Bohr em geral não é uma boa aproximação e outros modelos devem ser usados, como o de Lindhard Scharff (66).

$$\frac{dW^2}{dx} = \begin{cases} \frac{1}{2} L(y) \left( \frac{dW^2}{dx} \right)_B & , y < 3 \\ \left( \frac{dW^2}{dx} \right)_B & , y > 3 \end{cases} \quad (2.20)$$

$$y = \frac{\nu}{\nu_0 Z_2} \quad (2.21)$$

$$L(y) = 1,36y^{1/2} - 0,016y^{3/2} \quad (2.22)$$

onde  $\nu_0$  é a velocidade de Bohr e  $\nu$  é a velocidade do íon. Analogamente à perda de energia, podemos aproximar  $\left[ \frac{dW^2}{dx}(E) \right]_{in} \approx \frac{dW^2}{dx}(E_0)$  e  $\left[ \frac{dW^2}{dx}(E) \right]_{out} \approx \frac{dW^2}{dx}(KE_0)$ . Para filmes muito finos, o *straggling* total é:

$$W^2 = K^2 \frac{\Delta X}{\cos \theta_1} \frac{dW^2}{dx}(E_0) + \frac{\Delta X}{\cos \theta_2} \frac{dW^2}{dx}(KE_0) + \frac{1 + K^2}{2} \sigma_0^2 \quad (2.23)$$

onde  $\sigma_0$  é o desvio padrão da distribuição da perda de energia eletrônica média da colisão única para parâmetro médio próximo a zero. Na equação acima o primeiro termo corresponde ao *straggling* devido à entrada do íon; o segundo termo ao *straggling* após o retroespalhamento do íon até sua saída da amostra; o último deve-se à resolução experimental do sistema.

### 2.3.3 Distribuição Final da Perda de Energia

A distribuição final da perda de energia para o espalhamento em um elemento  $i$  em uma posição  $(x,y,z)_\gamma$  na amostra é a convolução da distribuição da perda de energia antes e depois desse espalhamento com a distribuição de perda de energia do espalhamento:

$$f_\gamma(\Delta E) = f_p(\Delta E) * f_{sc}(\Delta E) \quad (2.24)$$

sendo

$$f_p(\Delta E) = \int f_{in}(\Delta E_1) f_{out}(\Delta K \Delta E_1 - \Delta E_2) d\Delta E_1 \quad (2.25)$$

a distribuição da perda de energia devido à penetração do feixe através do material e  $f_{sc}(\Delta E)$  a distribuição da perda de energia do espalhamento. A distribuição gaussiana é amplamente usada em técnicas de análise por feixe de íons devido ao teorema do limite central. Como o íon interage com um grande número de átomos ao penetrar no material, a distribuição da perda de energia do íon na entrada e na saída é uma gaussiana. Em RBS, apesar da perda de energia no retroespalhamento ter uma distribuição assimétrica, devido à sua componente inelástica, a sua largura é muito menor do que a distribuição gaussiana da penetração do íon, que depende do *straggling* na entrada e na saída, resultando em uma distribuição final também gaussiana. Além disso, a probabilidade de excitação ou ionização do alvo, devido às suas camadas eletrônicas internas, é nula para perda de energia abaixo da energia de ligação dos elétrons nessas camadas, como ilustrado na Fig. 2.9.

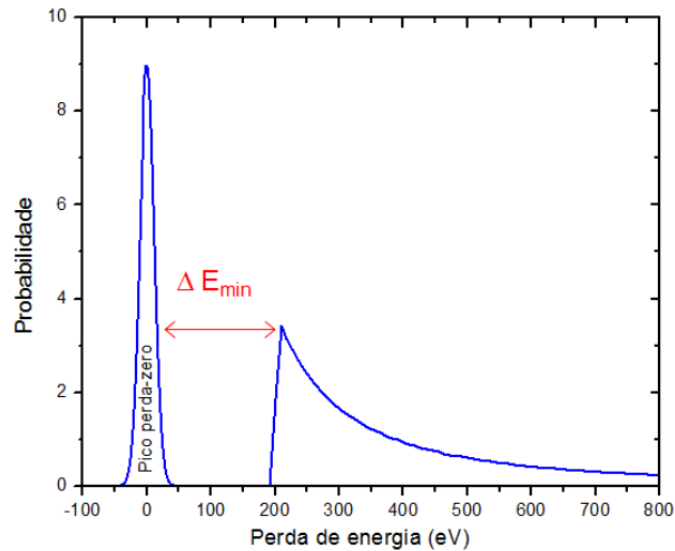


Figura 2.9: Probabilidade de perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação/ionização do átomo alvo.

Essa energia de ligação é da ordem de  $eV$ , muito menor do que a resolução experimental da técnica *RBS* ( $\approx keV$ ). Portanto, a técnica *RBS* não é capaz de identificar a assimetria na distribuição de perda de energia devido à colisão de retroespalhamento. Porém, para análise de filmes ultrafinos com a técnica *MEIS*, a distribuição final da perda de energia não tende mais a uma gaussiana. Primeiro, porque o íon incidente interage com poucos átomos na sua penetração e o teorema do limite central não pode mais ser aplicado. Segundo, porque o *straggling* não é mais suficientemente grande e a distribuição da perda de energia na penetração do íon não é mais suficientemente larga para minimizar os efeitos da perda de energia da colisão do retroespalhamento. Além disso, a largura da resolução experimental de *MEIS* é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação dos elétrons, portanto o *MEIS* é capaz de identificar a assimetria da perda de energia inelástica da colisão. A distribuição de perda de energia pode ser calculada numericamente (67), mas ainda é possível obter uma forma de linha analítica para essa distribuição, através da Gaussiana Exponencialmente Modificada (*EMG* ou, em inglês, Exponential Modified Gaussian). Ela é uma convolução de uma exponencial que representa os efeitos da perda de energia inelástica na colisão única, com uma gaussiana que representa a perda de energia na entrada e na saída:

$$f_{\gamma}(\Delta E) = \alpha \exp(-\alpha \Delta E) \mathcal{H}(\Delta E) * \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.26)$$

$$= \frac{\alpha}{2} \exp\left(\left\{-\frac{\alpha}{2} [2\Delta E - \sigma^2\alpha]\right\}\right) \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta E - \sigma^2\alpha}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right] \quad (2.27)$$

$$\alpha = \frac{1}{\sigma_0} \quad (2.28)$$

onde  $\sigma_0$  é o desvio padrão da distribuição da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero e  $\mathcal{H}$  é a função de Heaviside.

### 2.3.4 Neutralização da Carga

Devido à utilização de um analisador eletrostático, devemos considerar a distribuição de estados de carga do íon. Conforme um íon, por exemplo, de  $\text{He}^+$  penetra no material, ele tem probabilidade de perder ou capturar elétrons e assim vai alterando o seu estado de carga até atingir um ponto de equilíbrio. A fração de íons com carga +e no estado de equilíbrio depende principalmente da energia do íon e é importante porque somente os íons carregados passarão pelo *TEA* para serem detectados. Para dois estados de carga, a expressão geral para a fração dos íons com carga +e é dada por:

$$\eta_+(x) = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} + \left\{ \eta_+(0) - \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \right\} \exp[-(\sigma_{10} + \sigma_{01})\rho_0 x] \quad (2.29)$$

onde  $\sigma_{10}$  e  $\sigma_{01}$  são as seções de choque para captura eletrônica e perda de elétrons, respectivamente,  $\eta_+(0) = 1$  e  $\rho_0$  é a densidade de elétrons no material (68). Para utilização dessa expressão é necessário conhecer as seções de choque para perda e captura eletrônica. Uma forma bastante utilizada para contornar esse problema é aproximar essa distribuição pela fórmula:

$$F^{\dagger}(E) = \begin{cases} 0,17442(E - 10,2087)^{1/3} & , \quad 30\text{-}150 \text{ keV, H}^+ \\ 0,02045(E - 12,3388)^{2/3} & , \quad 30\text{-}200 \text{ keV, He}^+ \end{cases} \quad (2.30)$$

$$(2.31)$$

onde  $F^{\dagger}(E)$  é a fração dos íons que não tiveram sua carga neutralizada, que foi obtida empiricamente pelos dados de Marion e Young, onde  $E$  é a energia do íon em *keV* (69, 70).

## 2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão, ou TEM (do inglês, Transmission Electron Microscopy) é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de NPs, como, por exemplo, análise morfológica, do arranjo atômico e de defeitos na amostra.

A instrumentação de TEM é basicamente composta por um canhão emissor de elétrons, o qual gera um feixe de elétrons de alta energia, geralmente entre 100 e 400 kV, com comprimento de onda entre 0,01 e 0,04 nm. Tais elétrons são acelerados ao longo de uma coluna composta de colunas eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade e colimação do feixe eletrônico, antes e após atravessar a amostra, até que o filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação seja atingido. Conforme a configuração de lentes escolhidas, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração) (ver Fig. 2.10).

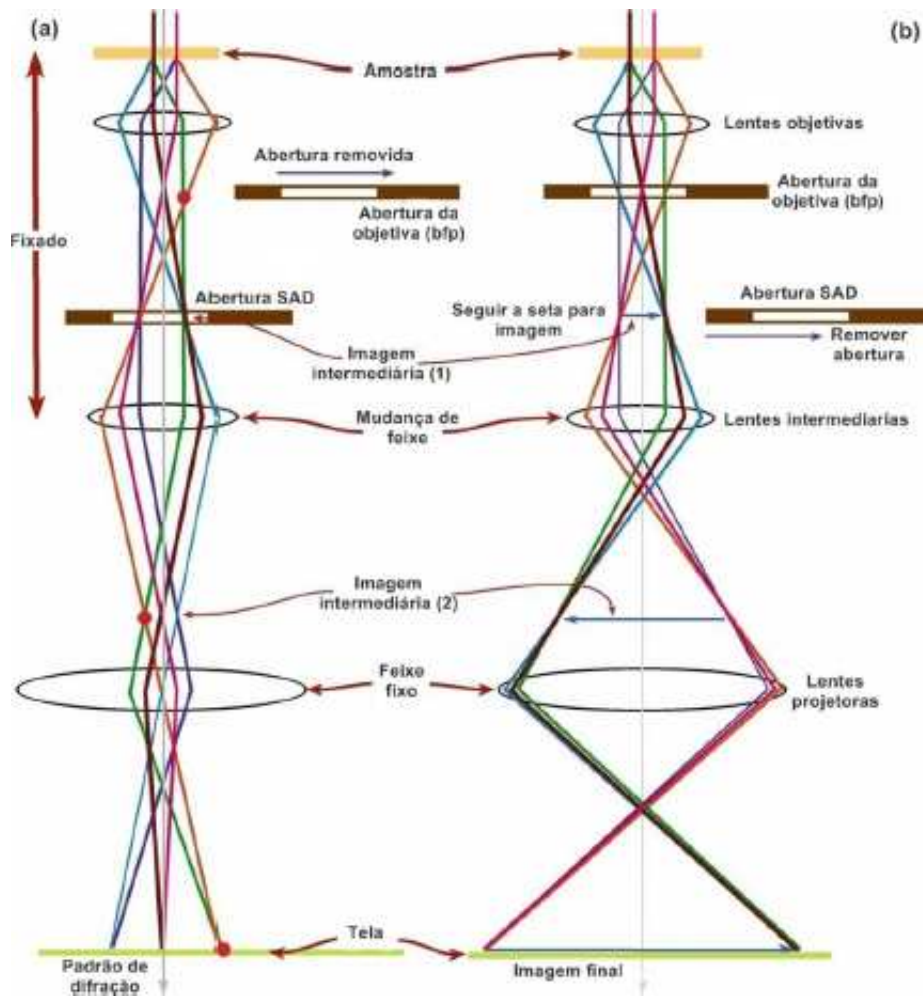


Figura 2.10: Diagrama do equipamento de TEM no modo de operação (a) difração e (b) imagem (71, 72).

#### 2.4.0.1 Formação de Imagem

Imagens em TEM são dominadas por três tipos de contraste (71, 72): contraste de amplitude, contraste de fase e contraste de massa espessura (número atômico). O contraste de amplitude é causada por defeitos (deformação local ou defeitos ou deslocamento), perturbando a amplitude dos feixes refletidos de Bragg. O contraste de fase é a modulação da onda incidente do elétron quando transmitida através do potencial do cristal. Esse tipo de contraste é sensível à distribuição atômica na amostra. O contraste de massa espessura (número atômico) é originado do fato que átomos com diferentes números atômicos têm diferente capacidade de espalhar elétrons.

### 2.4.1 Análise de Perfil em profundidade por *STEM-EDX*

STEM é uma técnica sofisticada e bem estabelecida que é capaz de investigar a composição de NPS (73, 74) usando feixes de elétrons sub-nanométricos que percorrem a NP. Ao contrário do TEM convencional, o qual ilumina a amostra com um feixe de elétrons paralelo, STEM usa um feixe focalizado. Muitas análises são possíveis em STEM, tais como mapeamento de Energia Dispersiva de Raios-X ou EDX (Energy Dispersive X-Ray), espectroscopia de perda de energia de elétrons ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), e imagem por campo escuro anular ou ADF (Annular Dark Field). A resolução espacial de STEM é do tamanho do elétron que sonda a amostra, o qual é formado pelas lentes objetivas localizados antes do aparato geométrico-óptico.

Interações entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra produzem raios-X característicos, que alcançam um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X, EDX (do inglês Energy dispersive X-ray), para gerar um sinal em qualquer posição, provendo a intensidade (e presença de um átomo específico) como função da posição na imagem. A intensidade do sinal é proporcional à quantidade de tal átomo na amostra, gerando, por essa razão, perfis composicionais de uma particular imagem de NP com resolução sub-nanométrica.

## Capítulo 3

# Metodologia Experimental

Para efetuar medidas de *RBS*, do inglês Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectometria de Espalhamento Rutherford), ou *RBS* buscou-se encontrar uma metodologia de deposição das NPs coloidais sobre um substrato leve. O intuito é conseguir estabelecer um padrão de deposição de NPs, as quais deveriam aderir ao substrato, e que seja formada uma monocamada das mesmas sobre o substrato. No entanto, na prática ocorre algum tipo de empilhamento das NPs sobre o substrato.

Há vários métodos de deposição de NPs como Langmir Blodgett (75, 76), soft-landing (77) e spin-coating (78, 79, 80). Nesse trabalho foi utilizado o método de spin-coating como meio de deposição das mesmas sobre o substrato.

### 3.1 Preparação de Nanopartículas

A produção das NPs analisadas neste trabalho foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe-) situado no Instituto de Física da UFRGS (IF-UFRGS), sendo que o método empregado foi o de redução química em solução líquida (“wet chemical reduction”) dos sais de  $\text{Pd}^{+2}$  e  $\text{Pt}^{+4}$ . Este método propõe uma síntese verde, já empregada com sucesso na obtenção de NPs de Pd, Ag e Pt (81, 5), que utiliza água deionizada como solvente. Através do controle dos parâmetros de síntese (tempo de reação, temperatura, concentrações dos reagentes), e da ordem de adição dos sais na reação, foram obtidas soluções coloidais (aqui *colóide* refere-se a uma solução que tem partículas de 1 a 1000 nm em diâmetro, as quais permanecem igualmente distribuídas através da solução; estas são também conhecidas como dispersões coloidais porque as substâncias permanecem dispersas e não precipitam no fundo do recipiente) de NPs com diferentes estruturas e composições.



### 3.1.1 Deposição de NPs sobre Si

A preparação de amostras para *MEIS* e *RBS* foi feita no  $LEe^-$ , onde as NPs foram depositadas sobre um pedaço de substrato de Si, Si(100). Previamente ao processo de deposição, foi efetuada uma limpeza química do substrato de Si pelo método RCA (82). O intuito é fazer com que elas não se aglomerem durante a deposição, ou seja, que uma monocamada de NPs de PtPd seja formada sobre o substrato de Si.

Exemplificando o nosso processo de preparação de amostras, podemos variar, conforme o caso, os seguintes parâmetros durante a deposição:

1. a concentração do colóide (deixar as NPs mais dispersas, para assim evitar aglomeração);
2. diluição do colóide em algum meio (diluir as NPs em algum meio, como, por exemplo, tolueno, para evitar aglomeração);
3. número de gotas depositadas;
4. as velocidades de rotação do spin-coater.

Nas amostras investigadas nessa tese, variamos o número de gotas depositadas e as velocidades de rotação do spin-coating, sendo que o restante dos parâmetros foi mantido sem modificação da síntese usual das NPs de PtPd. Logo após a preparação, as amostras foram levadas para a câmara de medidas de *MEIS* ou *RBS*, ou foram mantidas em um dessecador.

A seguir, será apresentada uma revisão do método de spin-coating, mostrando os estágios que ocorrem desde a deposição até a formação de uma monocamada de NPs (ou um filme de NPs sobre o substrato).

### 3.1.2 Spin-coating

O método de deposição por spin-coating é amplamente utilizado na microeletrônica (83, 78). Uma revisão do método pode ser encontrada na literatura (79).

Bornside et al (80) dividiu o processo de spin coating em quatro estágios de deposição (ver Fig. 3.1):

1. estágio de deposição: um excesso de líquido é colocado na superfície. Existem dois tipos de deposição: (1) dinâmica, na qual a solução (ou colóide) é depositado

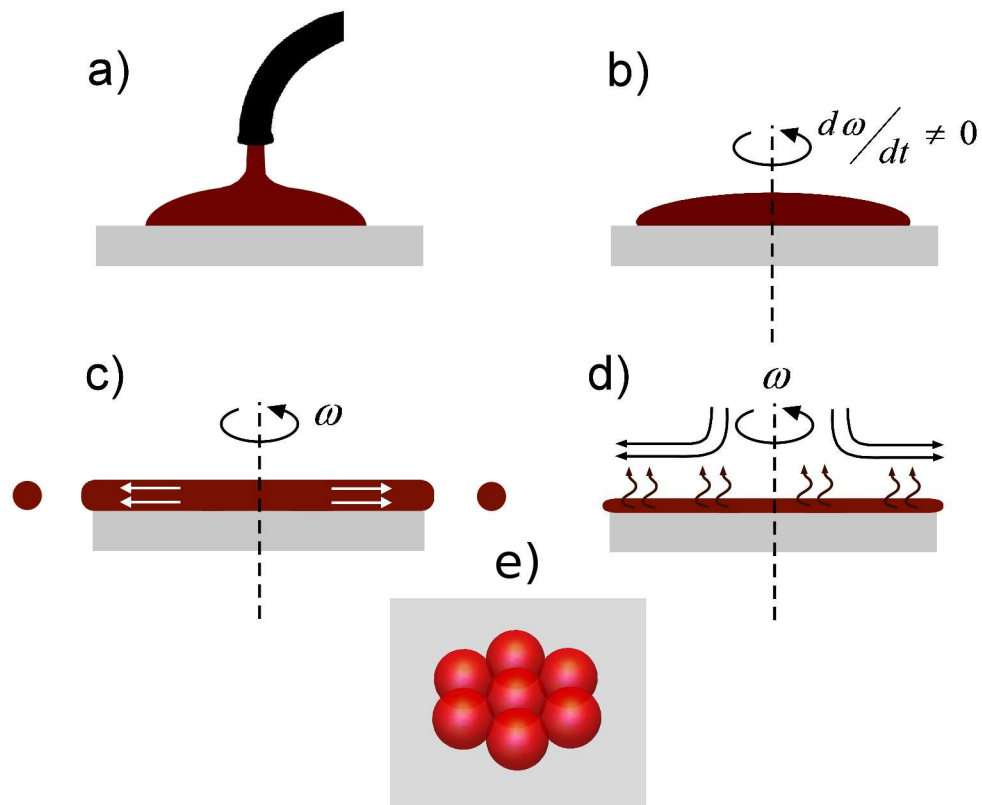


Figura 3.1: Estágios que ocorrem na formação de uma camada de NP por spin-coating (a) deposição, (b) *spin-up*, (c) *spin-off*, (d) evaporação e (e) formação de uma camada de NPs sobre o substrato.

- quando o substrato já está girando, (2) estática, que é feita logo depois do substrato ter sido posto no spin coating, ou seja, ela é feita antes de que o substrato seja posto em movimento;
2. estágio de rotação aumentando (*spin-up*, do inglês): neste estágio o substrato é acelerado até a velocidade de rotação final. Este estágio é usualmente caracterizado por uma expulsão do fluido do substrato pelo movimento rotacional. Boa parte do líquido sai radialmente devido a forças centrífugas. À medida que a aceleração ocorre, o substrato alcança a velocidade desejada e a camada depositada é fina o bastante que a força viscosa de cisalhamento consegue equilibrar a aceleração rotacional;
  3. estágio de rotação contínua (*spin-off*, do inglês): neste estágio a velocidade de rotação do substrato é constante e as forças viscosas dominam o afinamento do

filme. Ocorre um afinamento gradual do filme. Tratamentos matemáticos do comportamento do fluido mostram que se o líquido exibe viscosidade Newtoniana (i.e., viscosidade linear) e se a espessura inicial do fluido é inicialmente uniforme em todo o substrato, então o perfil de espessura do filme em qualquer tempo será também uniforme (79);

4. estágio de evaporação: neste estágio a evaporação assume mecanismo primário de diminuição da espessura. O filme de líquidos tende a se tornar uniforme em espessura no estágio 3 e permanecerá uniforme se a viscosidade não variar radialmente no substrato.

Efetuada os estágio acima, temos a formação de NPs sobre o substrato. Para entendermos um pouco sobre a deposição dessas NPs sobre o substrato, vale lembrar a seguinte fórmula que é válida para um filme inicialmente uniforme durante o estágio 3 (84):

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\Omega^2 h_0^2 t / 3\nu)^{1/2}, \quad (3.1)$$

aqui  $h_0$  é a espessura inicial,  $t$  é o tempo,  $\rho$  é a densidade,  $\nu$  é a viscosidade e  $\Omega$  é a velocidade angular. Uma estimativa analítica da espessura final do filme,  $h_f$ , é:

$$h_f \approx C_0 [v_0^\alpha D_0 \Omega^{-2\alpha} (\gamma_c/a)^{\alpha-1}]^{\frac{1}{\alpha+3}}, \quad (3.2)$$

onde  $\Omega$  é a velocidade angular,  $\nu_0$  é a viscosidade,  $D_0$  é o coeficiente de difusão do solvente,  $\gamma_c$  é a taxa crítica de cisalhamento para o começo do diminuição do filme devido à viscosidade, a qual é considerada como seguindo uma lei de potência para taxa de cisalhamento intermediária,  $0 < \alpha < 1$  é o coeficiente maxwelliano (85) e  $a$  é o raio do substrato. A espessura final do filme é então proporcional à velocidade angular  $h_f \propto \Omega^{-\left(\frac{2\alpha}{\alpha+3}\right)}$ .

O tratamento de deposição por spin-coating para soluções coloidais é matematicamente mais complexo (86) devido ao fato que, nanometricamente, as interações NP-NP e NP-substrato são muito complicadas, mas os resultados apontam, basicamente, que a formação de uma monocamada depende muito das propriedades de adesão da NP e do substrato, e também da taxa de rotação que acaba por afetar a adesão da NP ao material.

### 3.2 Equipamento Utilizado

O spin-coating utilizado na preparação de amostras é mostrado na Fig. 3.2. Ele funciona em dois estágios de rotação; no primeiro estágio o tempo de rotação,  $t_1$ , vai até 18 segundos e a velocidade máxima de rotação,  $\omega_1$ , é de 4000 rpm; no segundo estágio o tempo de rotação,  $t_2$ , vai até 60 segundos e a velocidade máxima de rotação,  $\omega_2$ , é de 10000 rpm.



Figura 3.2: Equipamento de spin-coater do LEE.

### 3.3 Espalhamento de Íons de Energia Intermediária

*MEIS* é uma técnica que é baseada na interação de íons com a matéria, sendo que sua alta resolução em energia (de 10-20 keV em *RBS* e  $\approx 400$  eV em *MEIS*, que é equivalente a uma resolução máxima em profundidade de 3-5 Å) permite uma coleta de íons retroespalhados em uma janela angular de cerca de 30°, acarretando uma análise precisa da estrutura investigada. Por estes motivos a técnica *MEIS* pode ser utilizada para estudar filmes finos (87, 88, 89) e NPs (90, 52, 70, 91, 92, 47, 48), entre outras aplicações.

Começaremos mostrando como funciona o arranjo experimental do equipamento de *MEIS* do LII-UFRGS.

### 3.3.1 Equipamento

O arranjo experimental de *MEIS* consiste de uma câmara principal de análise em *UHV* (do inglês, Ultra High Vacuum, que corresponde a pressões menores que  $10^{-7}$  mbar) que contém goniômetros e um detector. A câmara está acoplada à saída de um acelerador de íons onde o feixe é gerado e acelerado. Antes das amostras serem introduzidas na câmara principal, alto vácuo é produzido nesta câmara. A pré-câmara está acoplada à câmara. Os goniômetros permitem-nos posicionar a superfície da amostra em relação ao feixe ou em relação à pré-câmara. O detector é composto pelo *TEA* (Toroidal Electrostatic Analyser, ou em português Analisador Toroidal Eletrostático), por um conjunto de *MCPs* (Micro-Channel Plates, ou em português Placa de Microcanais) e pelo *PSD* (Position-Sensitive Detector, ou Detector Sensível à Posição), o qual é capaz de identificar a energia e o ângulo de espalhamento do íon detectado. A pré-câmara possui um mecanismo tipo “carrossel” que suporta até sete amostras e uma haste para inserir na câmara principal a amostra a ser medida. A Fig. 3.3 mostra uma configuração típica do equipamento de *MEIS*, na qual a seta vermelha mostra o braço extensor utilizado para inserir a amostra na pré-câmara; a seta azul aponta para a câmara de análise onde o experimento realmente é realizado; a seta verde aponta para o compartimento onde os íons passam antes de entrar na câmara e interagirem com a amostra.



Figura 3.3: Equipamento de *MEIS* do LII.

### 3.3.2 Acelerador Eletrostático

No Laboratório de Implantação Iônica (*LII*) situado na *UFRGS*, o feixe de íons é gerado por um acelerador eletrostático de 500 kV. Este sistema possui uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe de íons (com dispersão do feixe de  $\approx 80$  eV para um feixe de 100 keV de  $H^+$ ). A separação em massa é feita antes da aceleração principal por um analisador magnético, gerando um feixe composto apenas por determinados elementos, sendo possível acelerar íons com massa entre 1 e 125 u.m.a. com corrente de 10 nA a 100  $\mu A$ , dependendo do íon utilizado.

### 3.3.3 Câmara de Análise

Na câmara de análise é onde ocorre o evento de retroespalhamento dos íons que incidem sobre a amostra. Trata-se de uma câmara cilíndrica de aço contendo o goniômetro e o detector. No interior da câmara produz-se *UHV*. O detector é apoiado sobre um suporte móvel que pode girar em torno da câmara. Isto possibilita selecionar o intervalo angular a ser medido. Uma bomba de vácuo iônica (200 L/s), uma bomba tur-

bomolecular (330 L/s) e uma bomba de sublimação de titânio (2000 L/s) são utilizadas para obter *UHV*. Também para obtenção de *UHV* existe um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido acoplado à tampa da câmara.

### 3.3.4 Goniômetro

O goniômetro é o dispositivo responsável pelo posicionamento da amostra em relação ao feixe, indispensável para canalização (canalizar significa minimizar a influência do substrato nos espectros de MEIS e RBS) das amostras cristalinas (necessária, por exemplo, para analisar estrutura de superfícies de monocristais).

O goniômetro pode girar a amostra em torno de três eixos independentes e pode transladar a amostra também ao longo de três eixos ortogonais entre si. Isso possibilita não só alinhar o feixe com as direções cristalinas da amostra, mas também posicionar o goniômetro para realizar a troca de amostra da câmara por outra da pré-câmara. Os movimentos de translação também possibilitam pequenos deslocamentos na amostra durante a medida para evitar que o feixe permaneça muito tempo sobre um mesmo pedaço da amostra, pois mantendo-o fixo, ela será danificada.

Os movimentos de rotação são comandados eletronicamente através de motores de passo externos à câmara, enquanto que os movimentos de translação são comandados manualmente através de potenciômetros.

### 3.3.5 Detector

A detecção dos íons retroespalhados acontece em três estágios. Primeiramente, o feixe passa pelo *TEA* que seleciona o intervalo de energia e de ângulo dos íons que foram retroespalhados na amostra, os quais serão detectados. Após passarem por uma fenda, estes íons incidem sobre as *MCPs*, onde cada íon que entra em um dos microcanais (de acordo com a eficiência do *MCP*) é convertido em uma nuvem de elétrons. A nuvem de elétrons é então acelerada até o *PSD*, onde é obtida a sua posição, que é convertida em energia e ângulo de retroespalhamento do íon. O detector é mostrado na Fig. 3.4.

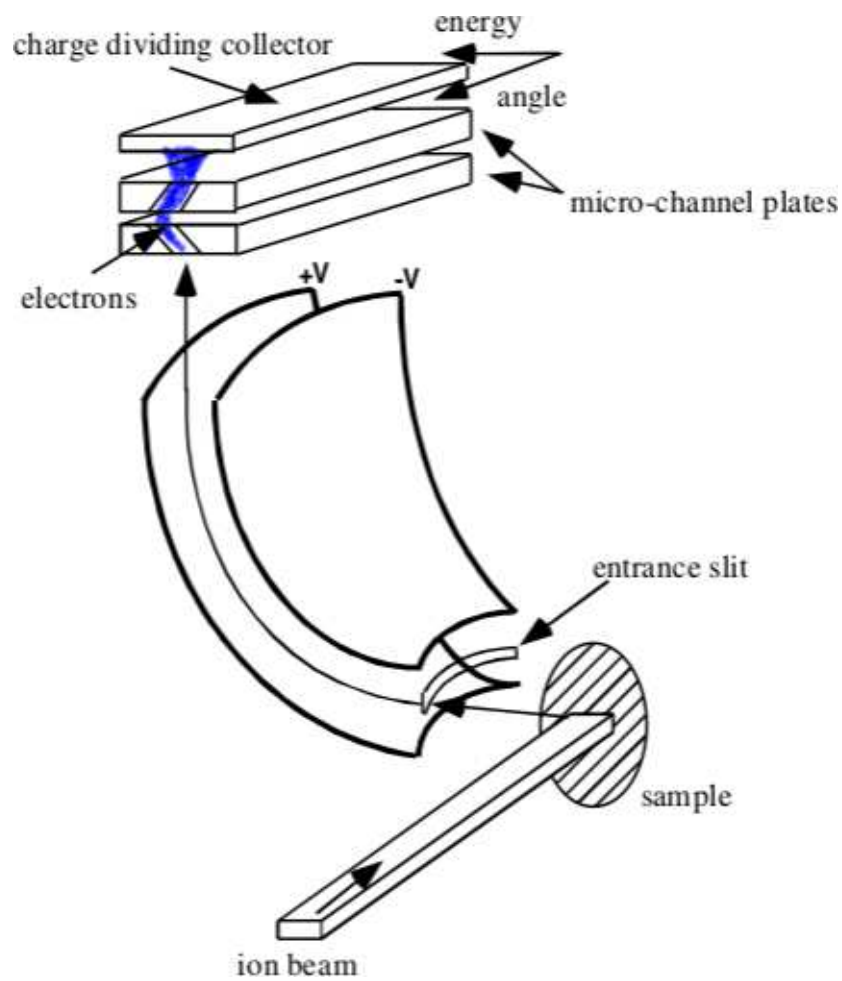


Figura 3.4: Representação esquemática do detector de *MEIS* (50).

### 3.3.5.1 Analisador Toroidal Eletrostático

O *TEA* é um conjunto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si sobre os quais são aplicadas tensões  $V_p$  e  $-V_p$ , respectivamente. Assim, o campo eletrostático gerado entre os eletrodos deflete os íons de forma que somente os íons com determinada energia conseguem emergir na outra extremidade em direção à *MCP*. Assim, é possível determinar a energia do íon variando a tensão do *TEA* através da relação linear:

$$E_p = \kappa V_p, \quad (3.3)$$

onde  $\kappa = 100/6 \frac{\text{keV}}{\text{kV}}$ . No *MEIS* do *IF-UFRGS* essa varredura é feita automaticamente



através do software *MEIX*. A abertura angular do *TEA* é de  $30^\circ$ , sendo o ângulo central desse intervalo definido pela posição do detector dentro da câmara. No *MEIS* do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, o detector está centrado a  $60^\circ$  em relação à direção de incidência do feixe, equivalendo a um intervalo de ângulos de espalhamento de ( $108^\circ - 132^\circ$ ).

### 3.3.5.2 Placa de Microcanais (*MCP*)

*MCP* é uma matriz de tubos de vidro (canais) fundida em forma de um disco fino. Cada canal tem um diâmetro interno de aproximadamente  $25 \mu\text{m}$  e uma superfície resistiva interna tal que haja uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. No sistema de detecção do *MEIS* usa-se um conjunto de dois *MCPs* (Fig. 3.5). Uma diferença de potencial, selecionada em uma fonte de tensão de 0-3 kV, é aplicada ao conjunto. A escolha do valor da tensão de operação está relacionada ao melhor ganho possível no sistema em questão, onde a aplicação de tensões mais elevadas pode provocar mal funcionamento da *MCP*, como o acúmulo de cargas e posteriores descargas elétricas (no *MEIS* do IF-UFRGS o *MCP* opera com 1,8 kV sobre o conjunto de placas). A eficiência da *MCP* é de 4 a 60% para íons positivos com energia de 50-200 keV. O íon incide sobre a extremidade de potencial mais baixo, colide com a parede do canal liberando elétrons secundários. Esses elétrons são acelerados no canal pela diferença de potencial e produzem mais elétrons secundários. Esse efeito acontece em cascata até que um grande número de elétrons seja emitido na extremidade oposta do canal. O ganho de elétrons depende da tensão aplicada, da razão comprimento/diâmetro do canal e das características da parede do canal quanto à emissão dos elétrons (tipicamente entre  $10^3$ , para tensão de 0,9 kV, e  $10^8$ , para tensão de 3,0 kV).

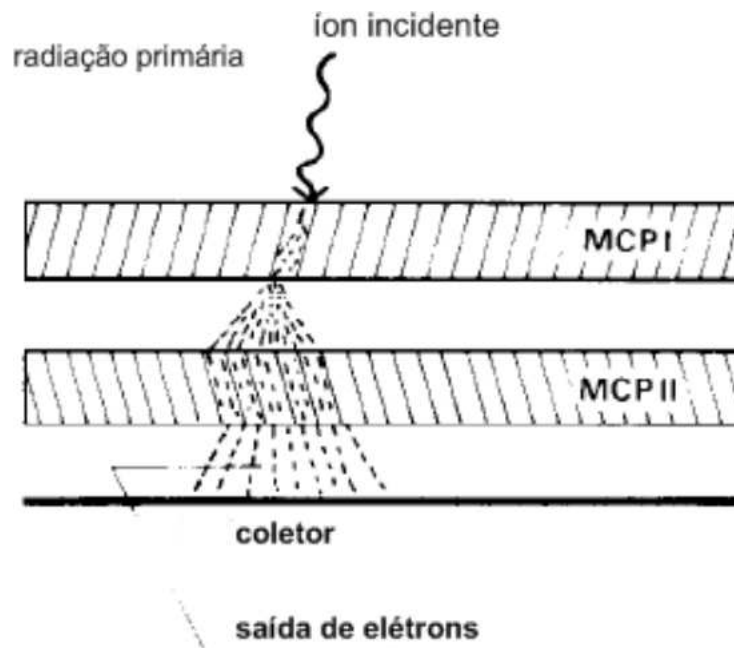


Figura 3.5: Representação esquemática das *MCPs*. O íon detectado gera uma cascata de elétrons que é amplificado pelo conjunto de placa de microcanaís(50).

### 3.3.5.3 Detector Sensível à Posição (*PSD*)

O *PSD* consiste de dois conjuntos de eletrodos triangulares, eletricamente isolados entre si, dispostos um de frente para o outro com os vértices dos triângulos apontando para o centro do detector, conforme ilustrado na Fig. 3.6. Quando elétrons provenientes das *MCPs* incidem sobre o detector, a carga recebida por cada amplificador indica a posição da origem. O ângulo de espalhamento pode ser determinado pela razão  $(A + B)/(A + B + C + D)$  e a energia pela razão  $(B + C)/(A + B + C + D)$ . Esse sinal referente aos pré-amplificadores é enviado a um decodificador de posição 2D, que possui uma matriz de 512 x 1024 (ângulo x energia) e essa informação é armazenada em forma de histograma (93), conforme mostrado na Fig. 3.7. Em cada conjunto, triângulos adjacentes são interligados por um circuito RC e os triângulos das extremidades (pontos *A*, *B*, *C* e *D* na Fig. 3.6) são ligados a pré-amplificadores sensíveis à carga.

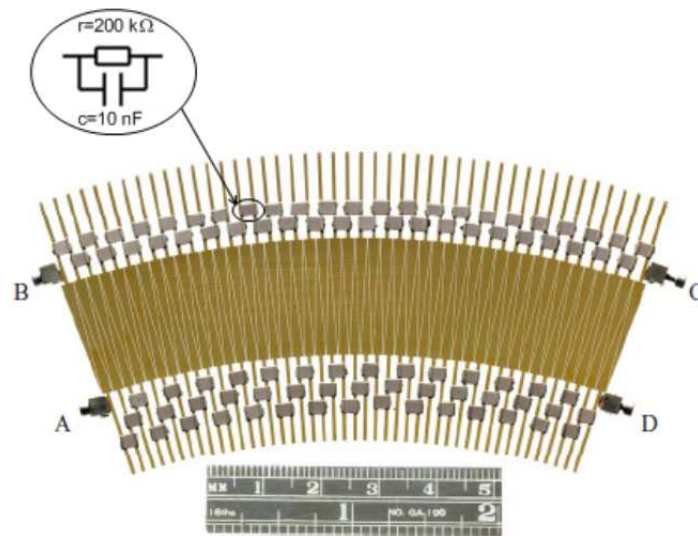


Figura 3.6: Ilustração do detector sensível à posição *PSD* (50).

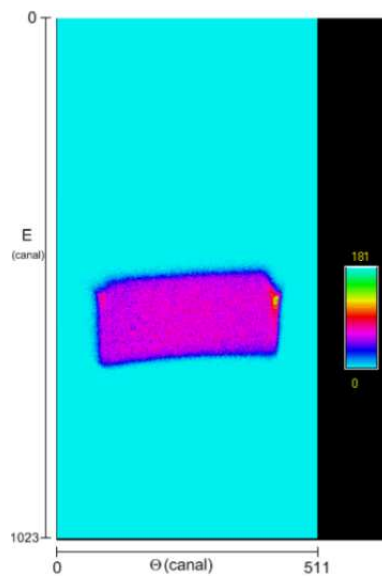


Figura 3.7: Espectro gerado em uma medida de *MEIS* (50).

O espectro para uma janela de energia é gerado a partir desse histograma, após fazer uma correção da distorção devido à construção do *PSD* (efeito “dente de serra”) e uma correção da diferença de eficiência de cada canal. Finalmente é feito um corte em ângulo e em energia para eliminar os efeitos de borda. O espectro final tem  $300 \times 1200$  canais, conforme mostrado na Fig. 3.8.

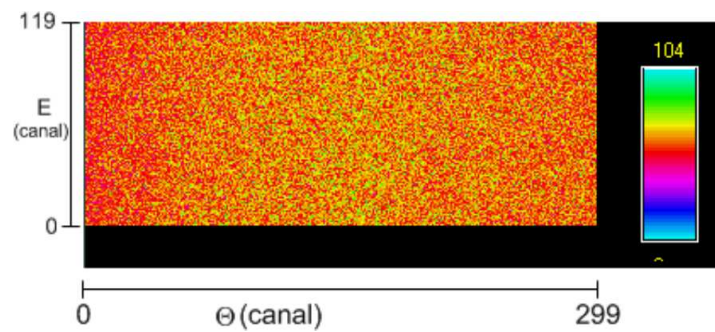


Figura 3.8: Espectro gerado em uma medida de *MEIS*, após as correções (50).

### 3.4 Metodologia de Análise de Dados

Aqui será mostrado como foi feita a metodologia de análise de dados de *MEIS* e *RBS*. Em especial, entraremos em detalhes minuciosos sobre como foi feita a análise de dados de *MEIS* e *STEM*, mostrando o efeito de como os parâmetros que são usados na modelagem do sistema influenciam no sistema de NPs de PtPd.

#### 3.4.1 Análise de dados de *RBS*

Primeiramente, a coleta de dados de *RBS* é muito importante tendo em vista que elas são muito mais rápidas que análises de *MEIS* das mesmas amostras. Só por comparação, uma medida de *RBS* demora tipicamente 20 minutos, enquanto que uma boa medida de *MEIS* demora um dia completo.

As seguintes informações podem ser obtidas a partir de medidas de *RBS*:

1. se houve aderência do colóide ao substrato;
2. obter a estequiometria global do sistema;
3. qual amostra é mais apropriada para análise de *MEIS* pela análise da largura à meia altura, *FWHM* (em inglês, Full Width Half Maximum);
4. qual amostra apresenta melhor sinal, i. e., para um mesmo tempo de medida, e consequentemente mesma fluência de íons, qual amostra tem as partículas menos espalhadas.

Encontrada a amostra que melhor satisfaça os critérios acima, medidas de *MEIS* de tal amostra podem ser efetuadas subsequentemente. A técnica *MEIS* apresenta

muitas vantagens frente à técnica *RBS* por ter resolução nanométrica. No nosso caso, a resolução da técnica *MEIS* para um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 200 keV é de 800 eV conforme mostrado anteriormente, enquanto que medidas de *RBS* com um feixe de  $\text{He}^+$  e energia de 1,2 MeV tem uma resolução experimental de 20 keV. Usufruindo dessa ótima resolução, *MEIS* é uma técnica apropriada para obter o raio do caroço e espessura da casca da NP, tanto quanto estudar detalhadamente a superfície da NP, conseguindo diferenciar estruturas que outras técnicas não tem sensibilidade.

Na Fig. 3.9 são mostradas medidas de *RBS* para amostras de PtPd depositadas sobre substrato de Si com diferentes velocidades angulares nos estágios de spin-coating. Nesse caso, como os picos estão normalizados à mesma altura pelo pico da Pt, a análise da largura à meia altura é muito semelhante para todas as amostras. Logo, a escolha da melhor amostra residirá na normalização do pico do Si de cada amostra, cuja comparação entre diferentes amostras nos proverá uma média estatística de como as NPs de PtPd estão distribuídas no substrato de Si. Essa média da distribuição das NPs de PtPd sobre o substrato é denominada de densidade areal, e é medida em  $\text{NPs}/\text{cm}^2$ .

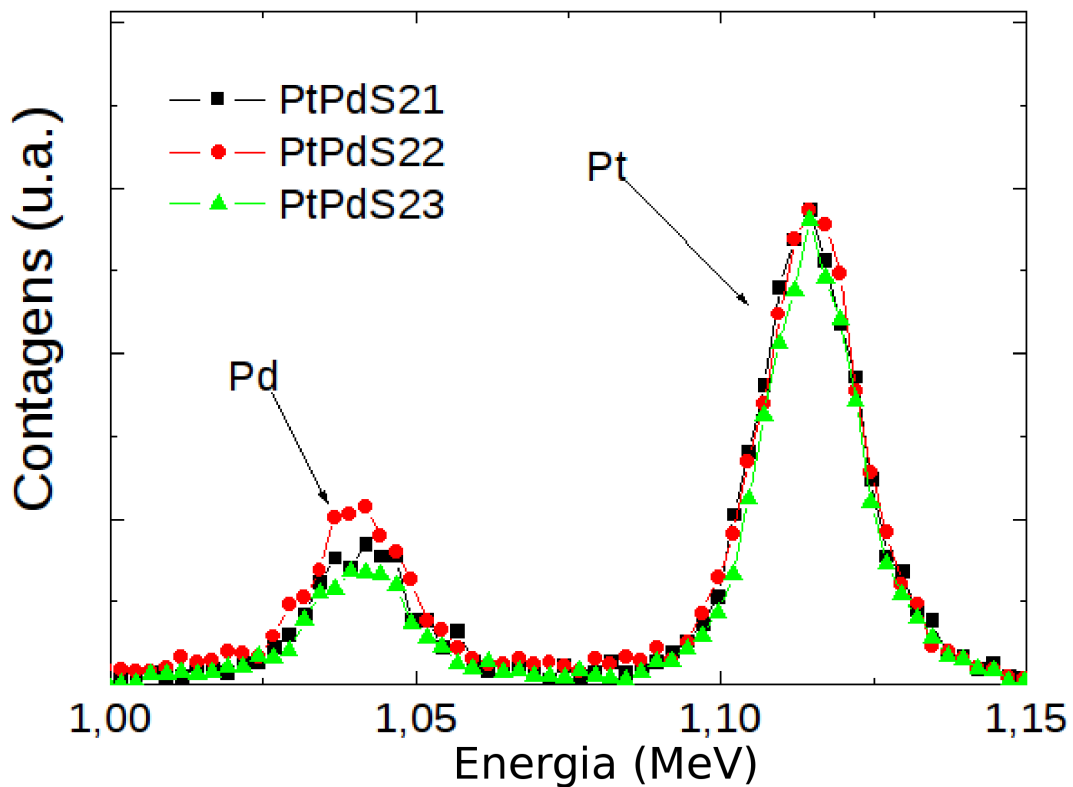


Figura 3.9: Espectros de RBS de NPs de PtPd normalizados à mesma altura do pico da Pt.

A Fig. 3.10, onde o sinal dos elementos estão normalizados pelo pico do Si, mostra claramente que o espectro referente à amostra PtPdS22 é o mais apropriado, uma vez que ele tem o maior sinal relativo. Então, pode-se inferir que essa amostra é a que deve ser escolhida para posteriores análises de *MEIS*.

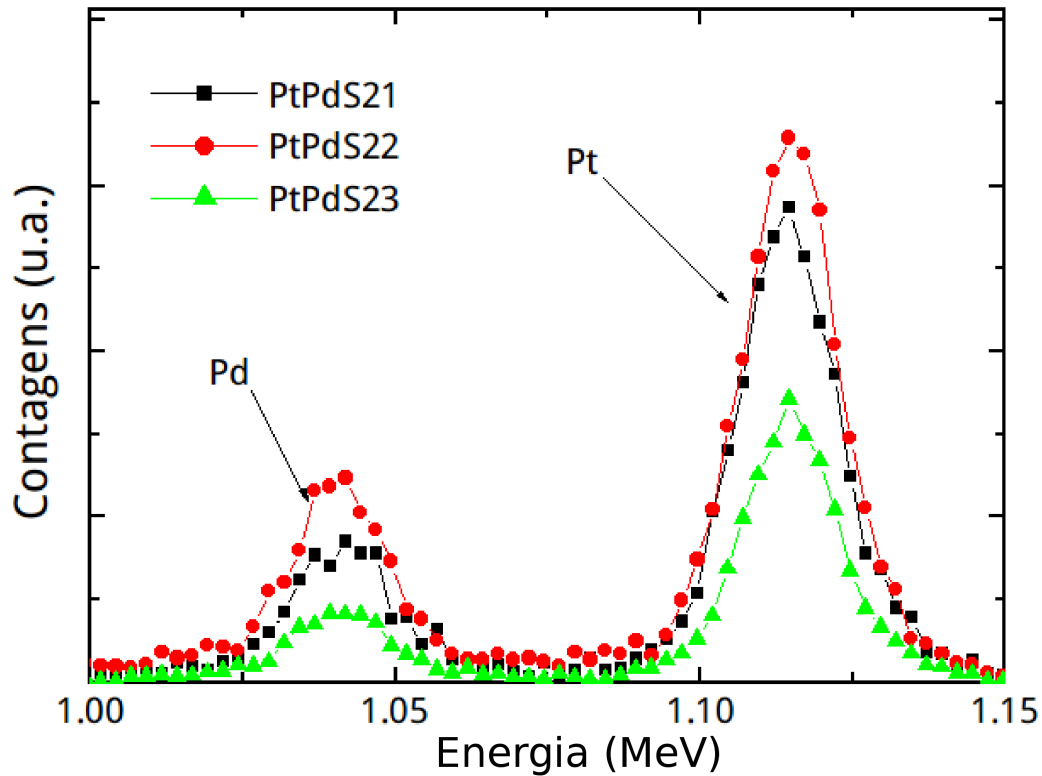


Figura 3.10: Espectros de RBS de NPs de PtPd normalizados à mesma altura do pico do Si.

Outra informação importante que podemos obter de espectros de *RBS* é a estequiometria global dos elementos presentes na amostra. Nesse caso, a seguinte equação é utilizada nessa tese de doutorado (58):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{A_1 Z_2^2}{A_2 Z_1^2}. \quad (3.4)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  denotam as áreas dos elementos 1 e 2, enquanto que  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos dos elementos 1 e 2, respectivamente. A determinação da estequiometria de elementos a partir da técnica *RBS* é muito boa, uma vez que tipicamente as medidas

feitas utilizam feixes com energia da ordem de MeV, sendo que nesse regime de altas energias efeitos de blindagem do núcleo podem ser desprezados. Com isso, a seção de choque de Rutherford tem uma acurácia muito boa, melhorando ainda mais a precisão da medida.

### 3.4.2 Análise de Dados de *MEIS*

Efetuada uma medida de *MEIS* de uma determinada amostra, a análise de dados consiste na utilização do software PowerMEIS (47, 48). O software PowerMEIS vem sendo desenvolvido no LII há dez anos, e já apresenta diversas aplicações, como simulações de espectros de MEIS, RBS, NRA (Nuclear Reaction Analysis, ou Análise por Reação Nuclear), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis, ou Análise por Detecção do Recuo Elástico) e eRBS (elétrons de RBS). Nas próximas subseções será mostrado como são feitas as análises de dados de MEIS a partir do Programa PowerMEIS, exemplificando como os parâmetros do programa influenciam, particularmente, o sistema de NPs de PtPd.

#### 3.4.2.1 PowerMEIS

Aqui será descrito como é o processo de simulação conforme o software *PowerMEIS*.

Quando um íon, com energia inicial  $E_0$ , incide em um material, a probabilidade de ele ser detectado com uma energia  $E$ , devido ao espalhamento no elemento  $i$  em um volume  $dV$ , localizado na  $\gamma$ -ésima posição  $(x,y,z)$  da amostra é dada por:

$$dH_{i\gamma}(E) = x_i \mathcal{Q} \Omega \sigma_i(E_1, \theta) f_{\gamma}(E - E_{out}, \sigma_E) F^{\dagger}(E) N dV, \quad (3.5)$$

$$E_1 = E_0 - \Delta E_{in}(x, y, z), \quad (3.6)$$

$$E_{out} = K_i(\theta) E_1 - \Delta E_{out}(x, y, z), \quad (3.7)$$

onde  $x_i$  é a concentração do  $i$ -ésimo elemento em  $dV$ ,  $\mathcal{Q}$  é a dose de íons,  $E_1$  é a energia do íon logo antes do espalhamento,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\sigma_i(E_1, \theta)$  é a seção de choque de espalhamento,  $N$  é a densidade atômica e  $\Delta E_{in}(x,y,z)$  e  $\Delta E_{out}(x,y,z)$  são a energia perdida respectivamente na entrada e na saída do íon até a posição  $(x,y,z)$  onde ocorre o espalhamento. Se a amostra é um filme, a quantidade de energia que um íon perde para chegar na posição de espalhamento e a quantidade de energia perdida para sair da amostra após o retroespalhamento dependem apenas da profundidade  $\Delta X$  onde

o retroespalhamento ocorreu. Assim, o método usual para produzir o espectro simulado é o seguinte:

- divide-se a amostra em pequenas fatias paralelas à superfície com espessura  $dx$ , sendo que cada fatia representa uma profundidade  $x$  onde ocorreu o retroespalhamento,
- para a  $\gamma$ -ésima fatia, calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada para atravessar as fatias anteriores e o caminho percorrido na saída,
- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada,  $\Delta E_{in}$ , o *straggling* na entrada,  $\Delta W_{in}^2$ , a energia perdida na saída,  $\Delta E_{out}$ , e o *straggling* na saída,  $\Delta W_{out}^2$ ,
- para cada elemento presente na fatia, calcula-se  $H_{i\gamma}(E) = x_i \sigma_i(E_1, \theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^\dagger(E)$ , onde  $f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E)$  é a distribuição de perda de energia em torno de  $E_{out}$  devido ao *straggling* e  $F^\dagger$  é a fração de íons que não são neutralizados,
- a distribuição de cada fatia é convoluída para gerar o espectro de *MEIS*  $H_i(E)$  para cada elemento,
- o espectro de *MEIS* total,  $H(E)$ , é obtido somando os espectros de todos os elementos.

No entanto, para analisar nanoestruturas este método não é adequado. Primeiro porque as nanoestruturas têm uma estrutura tridimensional, portanto, a distância entre a superfície e a posição de espalhamento em geral tem componentes  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  e  $\Delta z$ , como mostrado na Fig. 3.11.



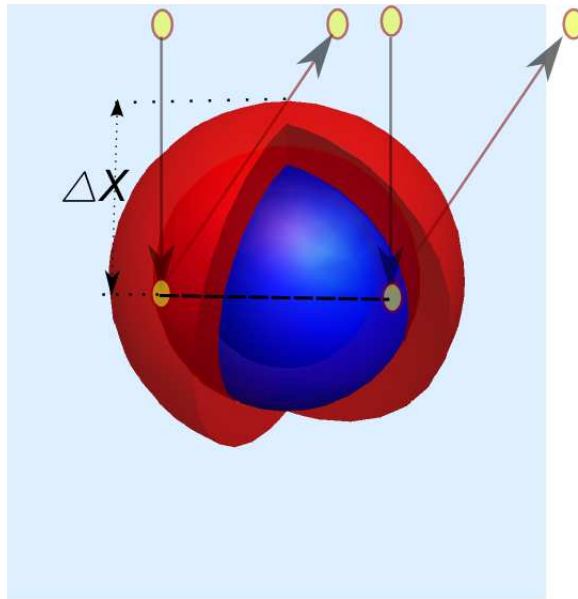


Figura 3.11: Espalhamento de um íon em uma NP. Neste caso, íons retroespalhados em diferentes regiões percorrem caminhos bem diferentes, apesar da profundidade do espalhamento ser a mesma.

Com o intuito de simular o espectro de *MEIS* para nanoestruturas é utilizado o método *Monte Carlo* conforme descrito, de maneira pioneira, em (90). O método de simulação é descrito a seguir:

- divide-se a amostra em várias nanoestruturas com suas geometrias e distribuições de tamanho,
- divide-se cada nanoestrutura em pequenos cubos com volume  $dxdydz = dl^3$ , sendo que cada cubo representa uma posição  $(x,y,z)$  onde ocorre o espalhamento,
- a cada iteração, uma geometria  $g$ , um tamanho  $t$  e uma posição de espalhamento  $\gamma$  são gerados aleatoriamente,
- para o  $\gamma$ -ésimo cubo calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada e na saída da respectiva posição de espalhamento, levando em conta a probabilidade de o íon atravessar mais de uma estrutura nessas trajetórias de acordo com a densidade de nanoestruturas da amostra,

- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada  $\Delta E_{in}$ , o *stragglings* na entrada  $\Delta W_{in}^2$ , a energia perdida na saída,  $\Delta E_{out}$ , e o *stragglings* na saída  $\Delta W_{out}^2$ ,
- para cada elemento presente nessa posição, calcula-se  $H_{i\gamma}(E)$ ,
- a distribuição de cada cubo é convoluída para gerar o espectro de *MEIS*,  $H_i(E)$ , para cada elemento,
- o espectro de *MEIS* total,  $H(E)$ , é obtido somando os espectros de todos os elementos.

Tudo isto está implementado no software *PowerMEIS*(50, 48), generalizando para qualquer geometria e densidade areal de NPs.

### 3.4.2.2 Procedimento de Análise de Dados

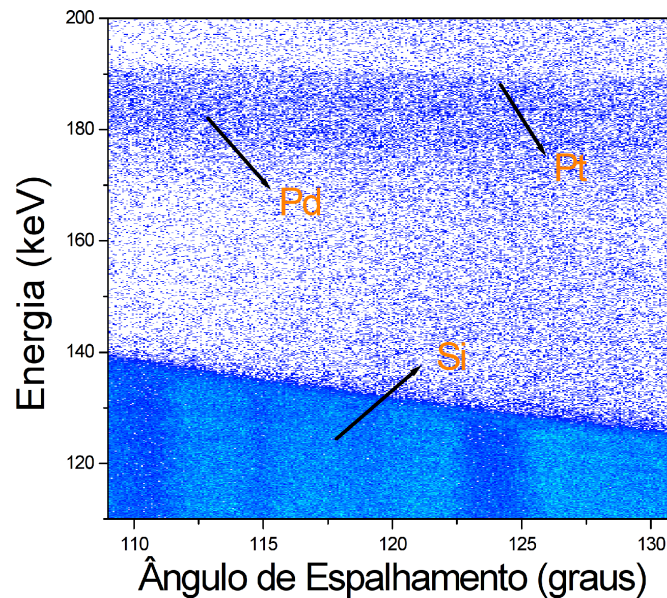


Figura 3.12: Espectro experimental típico de *MEIS* para as amostras de PtPd estudadas nesta tese.

Um espectro 2D experimental de *MEIS* é mostrado na Fig. 3.12. Para obter um espectro 1D de *MEIS*, escolhemos um ângulo entre  $108^\circ$  e  $132^\circ$  e somamos 8 canais para cada lado. Um canal equivale a  $0,08^\circ$ .

Podemos notar, conforme mostrado pelas setas na Fig. 3.12, que existe um pequeno sinal entre o Pd e o Si no mapa 2D de *MEIS*. O efeito desse background (ou

sinal de fundo) no espectro 1D de *MEIS* é mostrado na Fig. 3.13 conforme as setas. Esse background não pode ser negligenciado, tanto quanto ser atribuído a ruídos da eletrônica do sistema ou ser confundido com baixa estatística das medidas. A origem mais provável desse sinal de fundo é que ele seja oriundo de regiões onde haja muitas NPs aglomeradas (chegando a formar um “filme” de NPs), ou, como hipótese menos provável, que formou-se um filme de algum dos sais metálicos utilizados.

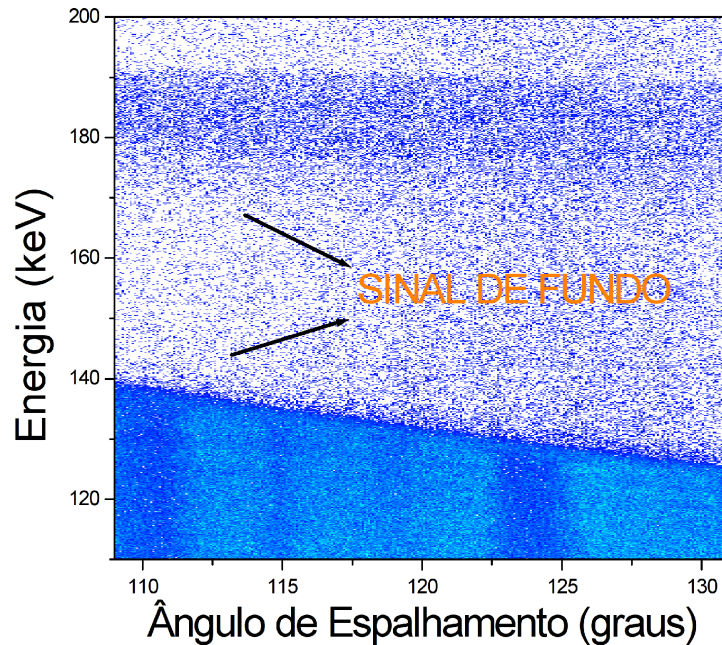


Figura 3.13: Espectro 2D experimental de *MEIS*, ou mapa, mostrando por meio de setas onde está o sinal referente ao background, ou sinal de fundo, nas medidas de *MEIS*.

#### 3.4.2.3 Influência de alguns parâmetros

Nesse trabalho obtivemos espectros 1D para ângulos de retroespalhamento do íon iguais a  $110^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $128^\circ$ . A razão de escolher estes ângulos é coletar íons retroespalhados em diferentes regimes de interação com as NPs, ou seja, ângulos rasantes que denotam interação com várias NPs, e ângulos mais normais que são mais sensíveis à geometria das NPs. Feito isto, simulamos certos modelos de configuração dos elementos no interior da NP para os três ângulos de retroespalhamento do íon discutidos acima. Os parâmetros que podemos variar para um dado modelo são:

- densidade areal do sistema, i.e., como a distribuição espacial das NPs sobre o substrato afeta o espectro de *MEIS*;

- como a resolução experimental do sistema,  $\Gamma_{exp}$ , afeta os espectros 1D;
- rebinagem dos dados experimentais;
- considerar que o sistema tem condições de contorno periódicas, ou não.

#### 3.4.2.3.1 Densidade Areal

A densidade areal é simplesmente definida como sendo o número de NPs que estão aderidas ao substrato pela área que elas ocupam sendo que, tipicamente, ela é medida em NPs/cm<sup>2</sup>. Para entendermos melhor esse conceito de densidade areal, imaginemos dois casos em que temos uma NP “vermelha” e outra “azul”, respectivamente, que a priori são idênticas (ver Fig. 3.14):

- NPs com densidade areal máxima, i. e., é como se estivéssemos com as NPs formando uma monocamada, cobrindo o substrato inteiramente;
- NPs com densidade areal igual a densidade areal máxima dividida por quatro. Isto corresponde ao caso de uma NP ocupando, em média, uma área quatro vezes maior que a sua base ( $(\pi D^2)/4$ , onde  $D$  é o diâmetro da NP), sendo que três quartos dessa área está vazia.

Na Fig. 3.14, pode-se ver claramente que a NP azul ocupa maior área, sendo então que sua densidade areal é menor. Nessa figura ambas as NPs vermelha e azul têm o mesmo diâmetro, mas ocupam áreas diferentes. Com o intuito de estudar como tal densidade areal influencia nas simulações dos espectros de *MEIS*, a Fig. 3.15 mostra o efeito da densidade areal para diversos valores da densidade areal para ângulos mais rasantes e mais próximos à normal, sendo que em (a) o ângulo de retroespalhamento é igual a 110° (rasante) e em (b) o ângulo de retroespalhamento é igual a 128° (mais próximo à normal). Fica, então, evidente que o efeito da variação areal é mais forte para ângulos rasantes, o que pode ser facilmente entendido tendo em vista que o ângulo de retroespalhamento de 110° tem mais influência de seus vizinhos.

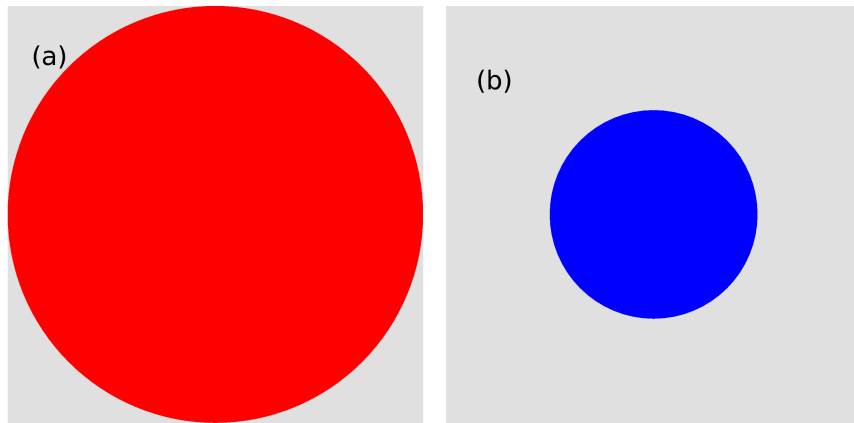


Figura 3.14: É mostrado (a) uma NP com área máxima ocupada e (b) área máxima ocupada dividida por quatro.

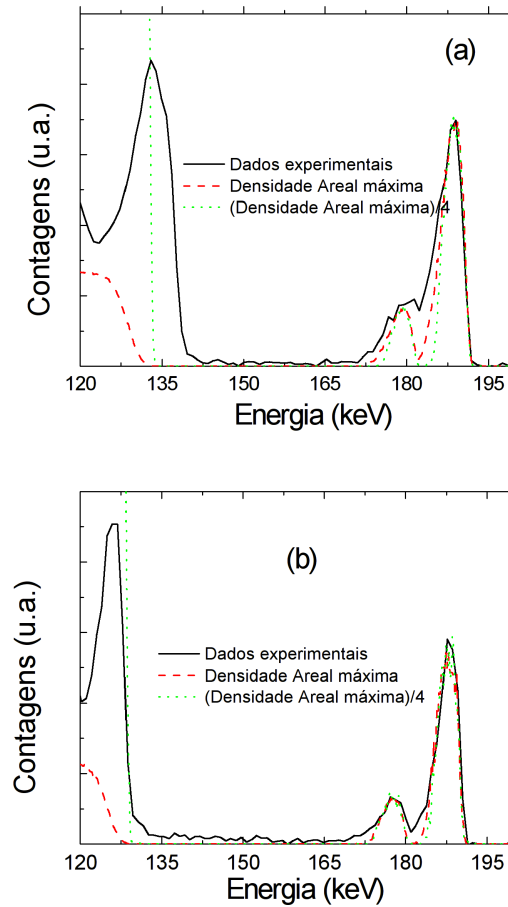


Figura 3.15: Dependência das simulações dos espectros de MEIS com a variação da densidade areal para (a) ângulo rasante ( $110^\circ$ ) e para (b) ângulo próximo à normal da amostra ( $128^\circ$ ).

#### 3.4.2.3.2 Resolução Experimental

Aqui será mostrado como a resolução experimental do sistema a uma dada energia  $E$  do íon afeta as simulações de *MEIS* estudadas nessa tese. Nesse caso, utilizamos um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 200 keV por serem o íon e a energia apropriados para que haja uma boa separação entre os elementos Pt e Pd das NPs. Nesse caso, será mostrado como a largura a meia altura, FWHM (do inglês, Full Width at Half Maximum), do pico da Pt é influenciada pela resolução experimental,  $\Gamma_{exp}$ , do sistema para diferentes diâmetros da NP. Os valores da resolução experimental utilizados para análise foram  $\Gamma_{exp} = 600, 800$  e  $1000$  eV, porque esses valores são os mais prováveis para a resolução experimental a esta energia. O ângulo de análise foi escolhido como sendo

igual a  $128^\circ$  em virtude de que para esse ângulo de retroespalhamento, os íons sofrem pouca influência das NPs vizinhas. Na Fig. 3.16 é mostrado como a largura à meia altura varia com o diâmetro da NP considerando íons retroespalhados a um ângulo de  $128^\circ$ , mostrando que para o sistema de presente estudo, NPs de PtPd, MEIS consegue seguramente ter resolução sub-nanométrica.

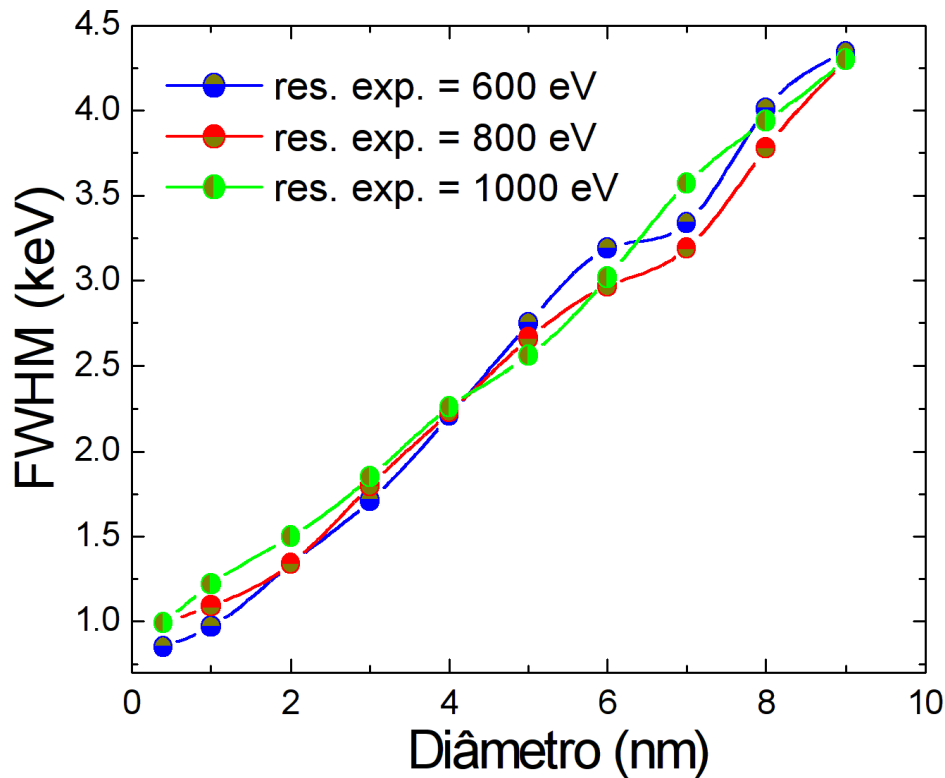


Figura 3.16: FWHM para  $\Gamma_{exp} = 600, 800$  e  $1000$  eV para diferentes diâmetros da NP de PtPd.

#### 3.4.2.3.3 Empilhamento de NPs

Nessa seção será mostrado como o aglomeramento, ou empilhamento, de NPs influencia as simulações dos espectros de *MEIS*.

Uma pirâmide de três camadas é mostrada na Fig. 3.17. A cor roxa dessas NPs mostra que se trata de uma NP do tipo liga de PtPd, mas vale lembrar que essa estrutura não é restringida somente a essa tipo de estrutura, mas para diversas estruturas caroço@casca.

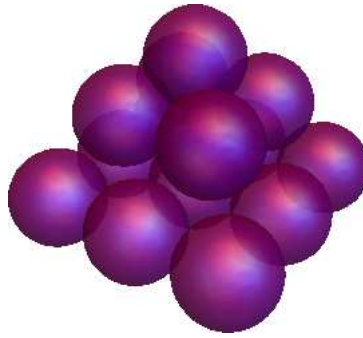


Figura 3.17: Estrutura de empilhamento de NPs na forma piramidal de três camadas.

Como ilustração do efeito do empilhamento/aglomeração, na Fig. 3.18 é mostrado como a utilização de uma estrutura de empilhamento na forma piramidal, com diâmetro de cada NP menor que o da monocamada, melhora o ajuste dos espectros de *MEIS*. Nessa figura podemos observar que o ajuste para uma monocamada não se ajusta bem para todos os ângulos de retroespalhamento do íon, tendo falhas a  $128^\circ$ , enquanto que o modelo de pirâmide de três camadas tem sucesso para todos os ângulos de espalhamento. Isso é corroborado pelo fato do  $\chi^2$  do modelo de monocamada ser 1,4, enquanto que o  $\chi^2$  de pirâmide de três camadas é 1,2. No entanto, não podemos inferir que o modelo correto para as NPs é de uma pirâmide de três camadas, tendo em vista que o método de deposição das NPs foi spin-coating, sendo então esperado que hajam diversas estruturas de aglomeração das NPs de PtPd sobre o substrato de Si(100).

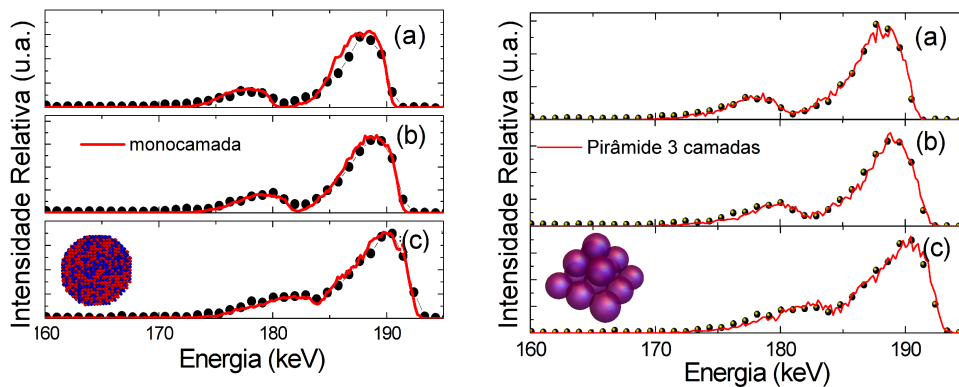


Figura 3.18: Comparação entre simulações de MEIS para uma monocamada de NPs (esquerda) e uma estrutura de empilhamento na forma de pirâmide de três camadas (direita) para ângulos de retroespalhamento do íon de  $128^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $110^\circ$ .



#### 3.4.2.3.4 Rebinagem dos Dados

Os dados experimentais de *MEIS* mostrados nessa tese de doutorado foram rebinados em energia com o intuito de melhorar a relação sinal-ruído dos espectros. Rebinagem consiste em melhorar a estatística dos dados experimentais, tendo uma melhor visualização dos dados experimentais, porém perdendo resolução em energia. A rebinagem foi efetuada com o pacote *dmeis-tools* que é um pacote do programa Power-MEIS. Nesse programa, as contagens de certos canais do espectro 2D bruto de *MEIS* são somados em ângulo em uma certa região entre  $E_{i+1}$  e  $E_i$ , que tem largura  $\Delta E$  que é estabelecida pelo usuário. Os dados experimentais nessa faixa de energia são interpolados e assim o dado experimental coletado é obtido com uma melhor confiabilidade, pois, caso contrário, eles seriam muito ruidosos, uma vez que o nosso estudo compreende NPs, e elas são relativamente pequenas, além de estarem dispersas sobre o substrato, tendo uma seção de choque por unidade de área muito menor do que a de um filme equivalente de tais elementos.

Na Fig. 3.19 é mostrado o efeito de tal rebinagem, com  $\Delta E = 0,2$  keV, para uma amostra consistindo de nanos de PtPd depositadas sobre Si. Claramente, há uma melhor visualização dos dados experimentais.

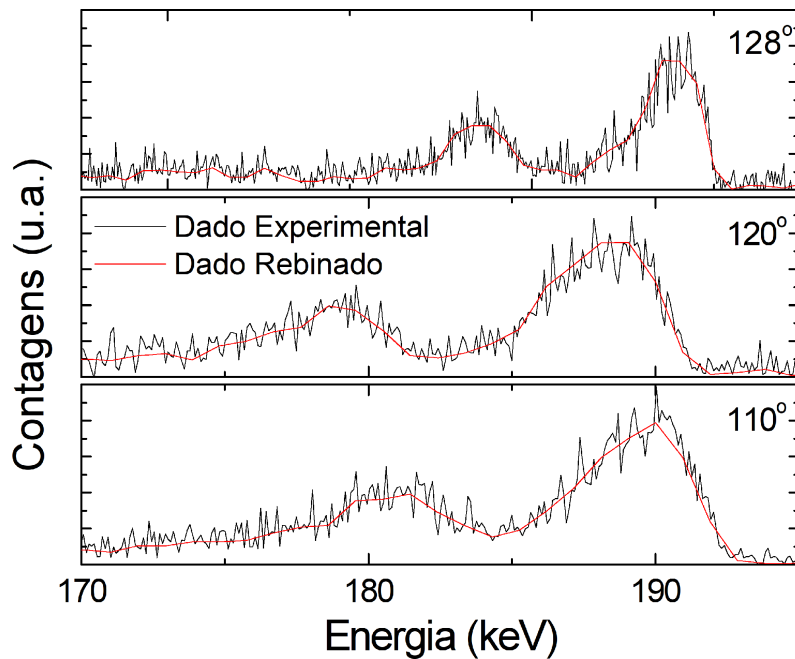


Figura 3.19: Efeito da rebinagem dos dados experimentais. A linha preta sólida mostra o dado bruto de *MEIS*, enquanto a linha vermelha mostra o resultado da rebinagem com  $\Delta E = 0,2$  keV para ângulos de espalhamento iguais a  $128^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $110^\circ$ .

### 3.4.2.3.5 Condições de Contorno periódicas

Aqui será mostrada a influência de levar em conta condições de contorno (c.c.) periódicas no sistema para NPs de PtPd. C.c. periódicas refere-se a fazer cópias da nanoestrutura onde são feitas as simulações, sendo que tais cópias são colocadas nas fronteiras da nanoestrutura original, assim, o íon que inicialmente foi retroespalhado na nanoestrutura original pode ter influência das cópias da nanoestrutura original, contribuindo para o espectro final de *MEIS*. Para ilustrar o problema, a estequiometria foi admitida como sendo  $\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$  e o diâmetro de 5,0 nm. Na Fig. 3.20 é mostrado tal efeito em que linhas sólidas escuras mostram a negligência das c.c. periódicas, enquanto que as linhas vermelhas tracejadas mostram o efeito das c.c. periódicas. Os ângulos escolhidos para as simulações foram admitidos como sendo: (a)  $110^\circ$ , (b)  $120^\circ$  e (c)  $128^\circ$ . O intuito da escolha desses ângulos é justamente estudar a influência dos vizinhos do íon retroespalhado para ângulos rasantes ( $110^\circ$ ) e próximo à normal ( $128^\circ$ ). Como esperado, o ângulo de  $110^\circ$  é mais afetado pela negligência do efeitos do vizinhos. Isso realmente mostra que simulações de espectros de *MEIS* devem ser cuidadosamente estudadas quando o íon analisado é detectado em um ângulo rasante. No entanto, o efeito de vizinhança estudado aqui não deve ser confundido com o efeito da variação da densidade areal apresentado nas subseções anteriores. Há uma semelhança entre esses dois efeitos, sendo que ambos afetam pronunciadamente ângulos rasantes. Apesar disso, o efeito das c.c. periódicas está relacionado ao que está nas vizinhanças da matriz, sendo que se essa opção é desligada, a trajetória simulada do íon dentro da NP não será afetada de modo algum, sendo que somente haverá interação do íon com a NP onde ele foi retroespalhado. Não obstante, se tal opção é ativada, então, o íon ao sair da matriz onde houve o retroespalhamento, vai interagir com a vizinhança, havendo também contribuições para perda de energia do íon. Contrariamente, a densidade areal do sistema é um parâmetro que está descorrelacionado das c.c. periódicas. Exemplificando, a matriz onde ocorre o retroespalhamento do íon pode ter as dimensões exatas para incluir a nanoestruturas, mas também pode ser que a matriz tenha dimensões maiores do que as necessárias para conter a nanoestrutura. Se for o caso de a nanoestrutura estiver em uma matriz que tem dimensões maiores do que as necessárias, então, as informações que o íon carrega da nanoestrutura também sofrerão mudanças.

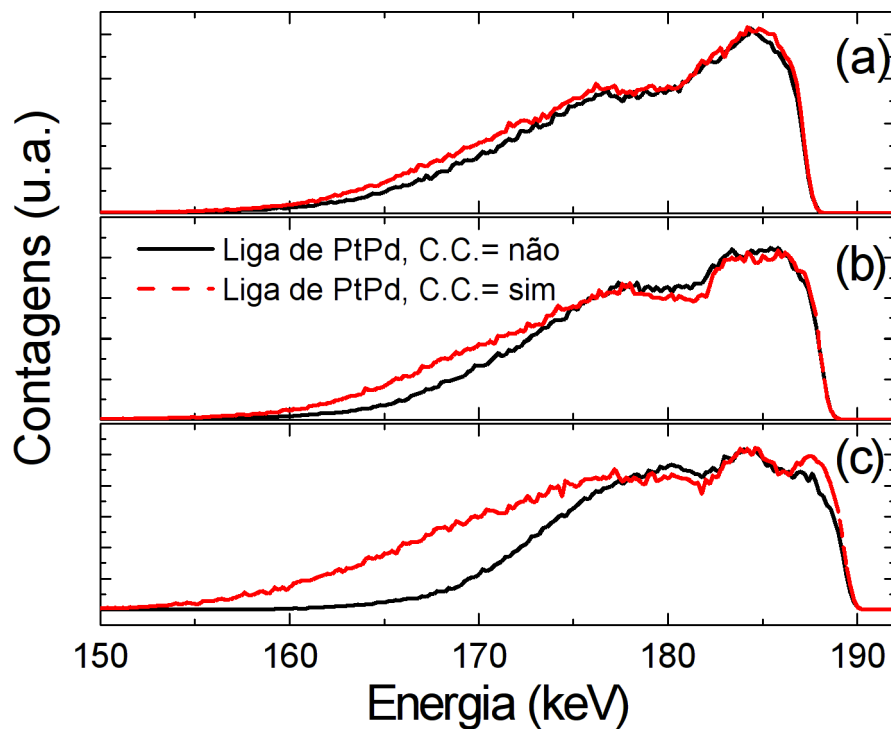


Figura 3.20: Efeito das condições de contorno (c.c.) periódicas em NPs de  $\text{Pt}_{0,58}\text{Pd}_{0,42}$  apresentando estrutura de liga com diâmetro de 5,0 nm. A linha preta sólida mostra os resultados das simulações de *MEIS* sem levar em conta as c.c. periódicas, enquanto a linha vermelha tracejada mostra os resultados quando as c.c. periódicas são levadas em conta. Os ângulos de espalhamento aqui estudados são: (a)  $128^\circ$ , (b)  $120^\circ$  e (c)  $110^\circ$ .

#### 3.4.2.4 Análise dos Dados pelo Método do $\chi^2$

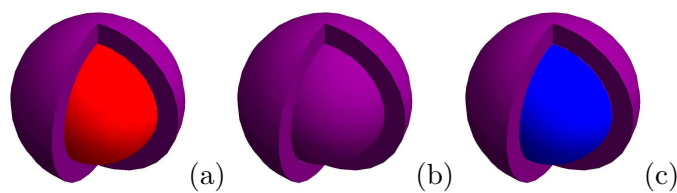


Figura 3.21: Estruturas do tipo (a) liga de PtPd, (b) Pt@PtPd e (c) Pd@PtPd.

Para ilustrar o procedimento, na Fig. 3.21 (a) e (b) são mostradas estruturas Pt@PtPd (Pt no caroço e uma liga de PtPd na casca) e uma liga de PtPd, enquanto que em (c) está sendo mostrada a estrutura Pd@PtPd. As simulações de espectros 1D para estas estruturas para vários ângulos de retroespalhamento do íon são mostradas na

Fig. 3.22.

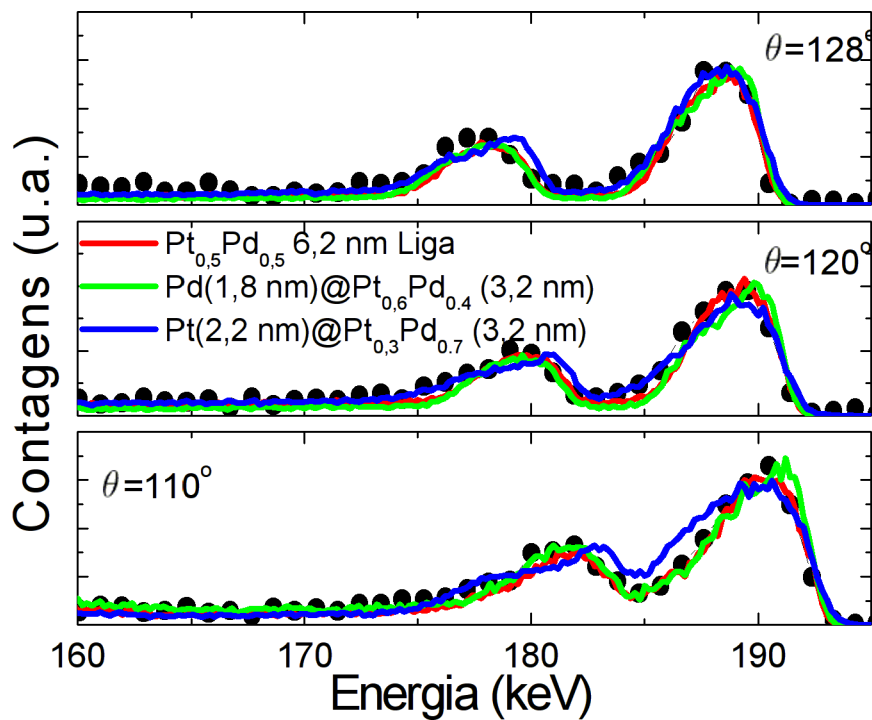


Figura 3.22: Simulação para os modelos com estrutura Pt@PtPd, Pd@PtPd e uma liga de PtPd para ângulos de retroespalhamento do íon de 128°, 120° e 110°.

No entanto, para podermos comparar qual dos modelos é o que melhor simula os dados experimentais, temos que utilizar algum critério. Para isto usamos o critério do  $\chi^2$  reduzido (94), que é dado por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{[n_i + \min(n_i, 1) - m_i]^2}{n_i + 1}, \quad (3.8)$$

onde  $n_i$  é o valor experimental,  $m_i$  o valor simulado,  $N$  é a quantidade de pontos experimentais, e o termo  $\min(n_i, 1)$  adota o menor valor entre 1 e o valor experimental de índice  $i$ . O  $\chi^2$ , dentre todos os modelos, calculado como sendo a média do  $\chi^2$  para os três ângulos de espalhamento, que mais se aproxima de 1 é considerado como o que melhor representa os dados experimentais. A fórmula dada pela equação 3.8 difere da usual (95) pelo fato de os dados de RBS e MEIS seguirem a distribuição de Poisson, e a variância ser dada por  $\sqrt{n_i}$ . No entanto, na Ref. (94) é mostrado que para aplicar adequadamente

o  $\chi^2$  a dados experimentais é necessário incluir termos adicionais na fórmula do  $\chi^2$ , de modo que o valor médio para a distribuição de Poisson seja respeitado. É justamente isso que justifica o termo  $\min(n_i, 1)$  na Eq. 3.8.

Prosseguindo a análise com o intuito de determinar o diâmetro que otimiza o  $\chi^2$ , fazem-se simulações variando o tamanho da NP, calcula-se o  $\chi^2$  para estes tamanhos, e em torno deste mínimo é ajustada um polinômio de quarta-ordem. Um exemplo típico é mostrado na Fig. 3.23. A partir do coeficiente parabólico do ajuste polinomial, obtém-se o erro estatístico ( $1/\sqrt{b_p}$ , onde  $b_p$  é o coeficiente parabólico). O diâmetro médio é dado pelo diâmetro que minimiza o  $\chi^2$ , o qual é igual a 6,6 nm neste caso.

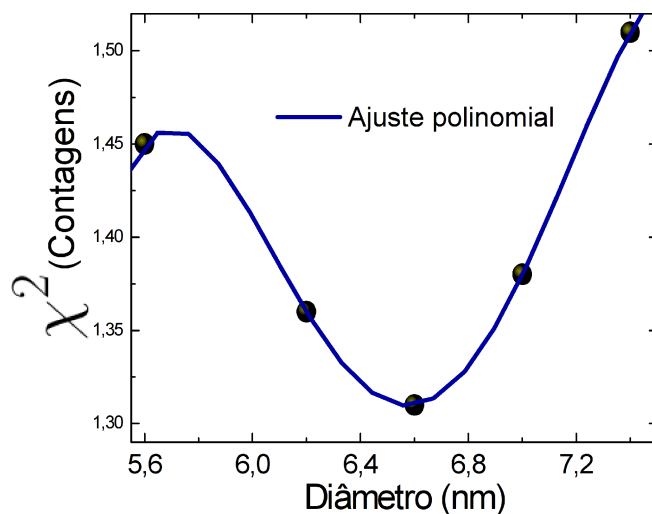


Figura 3.23: Exemplo de  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP, no qual o diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  é igual a 6,6 nm.

Uma vez que o modelo mais apropriado e o seu respectivo diâmetro médio foram encontrados, se medidas de *TEM* mostrarem que há uma distribuição de tamanho não desprezível nos colóides, podemos prosseguir a análise criando uma distribuição de tamanhos no programa PowerMEIS, mudando os pesos estatísticos de determinados tamanhos da NP até que, mediante ao cálculo do  $\chi^2$  para cada modelo, obtenha-se a melhor distribuição de tamanho que simule os dados experimentais. É importante o conhecimento da distribuição de *TEM* para que consigamos fazer uma distribuição de tamanhos que simule bem os dados experimentais. Em seguida, ajustamos também a simulação do pico do Si mudando a densidade areal das NPs sobre o substrato. Finalmente, a simulação do espectro 2D de *MEIS* é feita incluindo a simulação do pico de Si, a qual é feita variando a densidade areal das NPs (NPs/cm<sup>2</sup>) sobre o substrato.

### 3.4.3 Estimativas de perfis em profundidade de EDS/EDX

A técnica STEM-EDX consiste em incidir um feixe de elétrons (ver Fig. 3.24), que ao interagir com o material alvo (no presente caso NPs de PtPd) ocorre uma emissão de um raio-X característico de cada elemento presente no alvo, cuja intensidade é proporcional ao número atômico do elemento. Ao varrer a NP com o feixe de elétrons, temos um histograma da intensidade relativa de cada elemento em função da profundidade. Estimativas de perfis em profundidade de EDS/EDX foram feitas usando método Monte Carlo onde pontos são aleatoriamente sorteados dentro de um cubo que contém a NP. A estimativa consiste em utilizar o valor do diâmetro do feixe de elétrons, cujo diâmetro vem das configurações experimentais, que vai varrendo a NP através de seu diâmetro conforme mostrado na Fig. 3.24 a seguir. Mais detalhes das estimativas serão dados na próxima subseção.

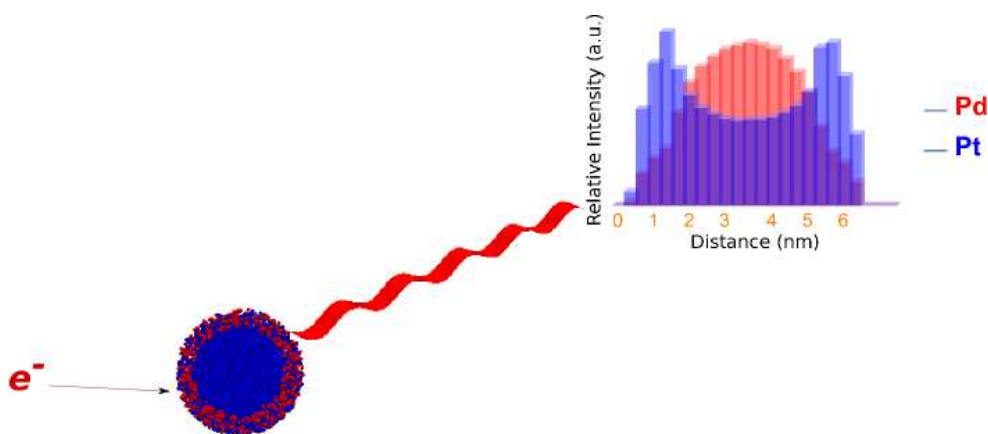


Figura 3.24: Ilustração de como são feitas estimativas de perfis de EDS.

#### 3.4.3.1 DESCRIÇÃO DOS PERFIS ESTIMADOS

Para obter uma simulação com boa estatística, cerca de  $10^7$  pontos foram randomizados dentro do cubo, e o sinal de cada elemento é contado se o ponto sorteado estiver dentro do cilindro. O passo é incrementado de um valor igual ao diâmetro do cilindro, e a estatística é feita novamente até que toda a NP seja varrida. Os sinais são contados e acumulados em uma lista, e, ao final da simulação, um histograma dos pontos correspondentes a cada elemento para uma dada profundidade na NP é graficado. Foram feitas simulações considerando estrutura de liga, core@shell puro e um core@shell com a presença do elemento do caroço na casca também. Maiores detalhes das estimativas, incluindo aplicações a diversas nanoestruturas, podem ser encontrados no apêndice B.

A Fig. 3.25 mostra simulações considerando estruturas (a) Pd@Pt e (b) Pd@PtPd. Em tal figura está clara a assinatura da presença de Pd na casca da NP, que pode ser vista como um sinal que aparece entre 0 e 1 nm, e também entre 4 e 5 nm.

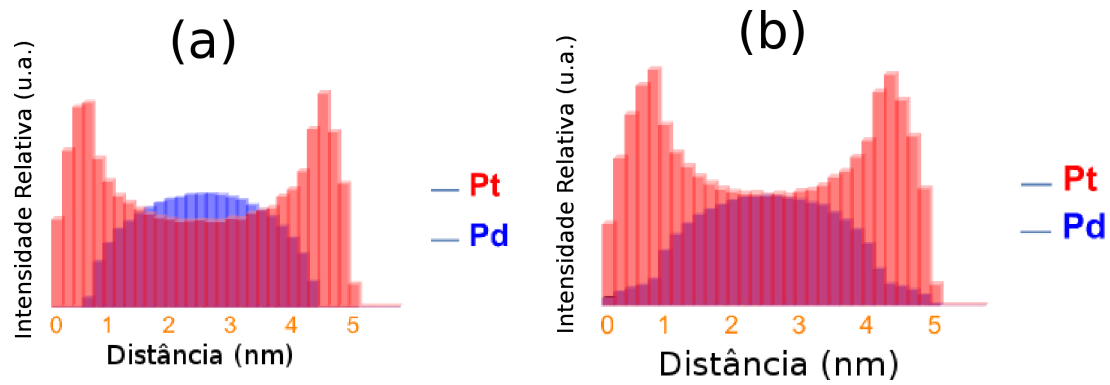


Figura 3.25: Estimativa de perfil em profundidade considerando (a) estrutura Pd@Pt e (b) Pd@PtPd.

## Capítulo 4

# RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados referentes a medidas e respectivas simulações de NPs bimetálicas de Pt-Pd. O tratamento de dados consiste em fazer diversas simulações de espectros de *MEIS* considerando várias configurações possíveis para os elementos dentro da NP e mediante o critério do  $\chi^2$  conseguir encontrar as estruturas mais prováveis. Para esse fim, a sensibilidade da técnica *MEIS* à estrutura da NP será testada por meio de diversas simulações de espectros 1D, e usando os melhores modelos obtidos por *MEIS* para estimar perfis em profundidade de imagens de STEM/EDS. Os histogramas correspondentes às imagens de STEM-EDS são decisivos para a correta caracterização do sistema, uma vez que ela consiste de uma microscopia que consegue fazer perfilometria em uma NP, e a comparação com os resultados de *MEIS* elucidam ainda mais a estrutura atômica dos elementos no interior da NP para diferentes amostras de PtPd.

### 4.1 Determinação da Resolução experimental do sistema

A resolução experimental do sistema,  $\Gamma_{exp}$ , é um parâmetro crucial para que possamos entender o sistema das NPs de PtPd, uma vez que a parte referente à subida dos picos referente a cada elemento na NP é fortemente dependente desse parâmetro. A influência de tal parâmetro pode ser percebida na Fig. 4.1, na qual é mostrado como o espectro de *MEIS* varia com  $\Gamma_{exp} = 800$  eV e 1500 eV. A partir desse gráfico podemos notar que a subida dos elementos de Pt e Pd mudam, o que é crucial para a correta caracterização dessas amostras, uma vez que o uso incorreto da resolução experimental leva a interpretação errôneas dos espectros 1D de *MEIS*, como será mostrado nas seções adiante.



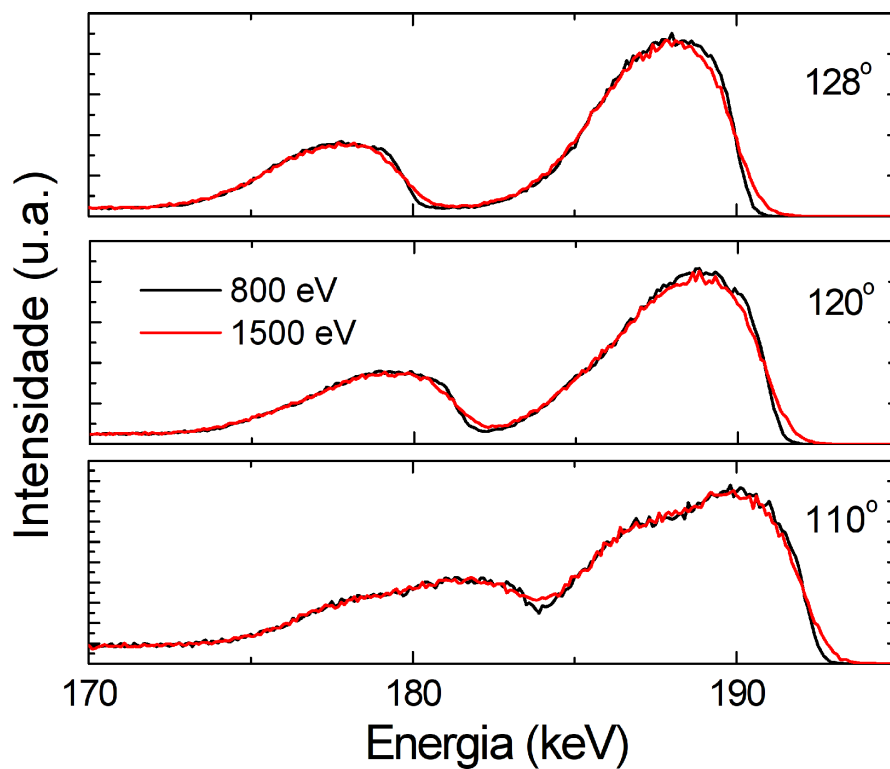


Figura 4.1: Gráfico mostrando como a resolução experimental,  $\Gamma_{exp}$ , afeta espectros 1D de MEIS para valores de 800 eV e 1500 eV para ângulos de retroespalhamento do íon de  $128^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $110^\circ$ .

Com o intuito de determinar tal parâmetro com uma boa acurácia, um filme de Pd foi medido com uma energia de 200 keV utilizando um feixe de  $\text{He}^+$ , cuja medida resultou em uma resolução experimental igual a 800 eV para o sistema.

## 4.2 Possíveis arranjos atômicos de nanopartículas bimetálicas

Aqui são apresentados alguns arranjos que os elementos Pt ou Pd podem assumir no interior da NP. Devido ao processo de síntese das NPs bimetálicas, as seguintes estruturas podem ocorrer:

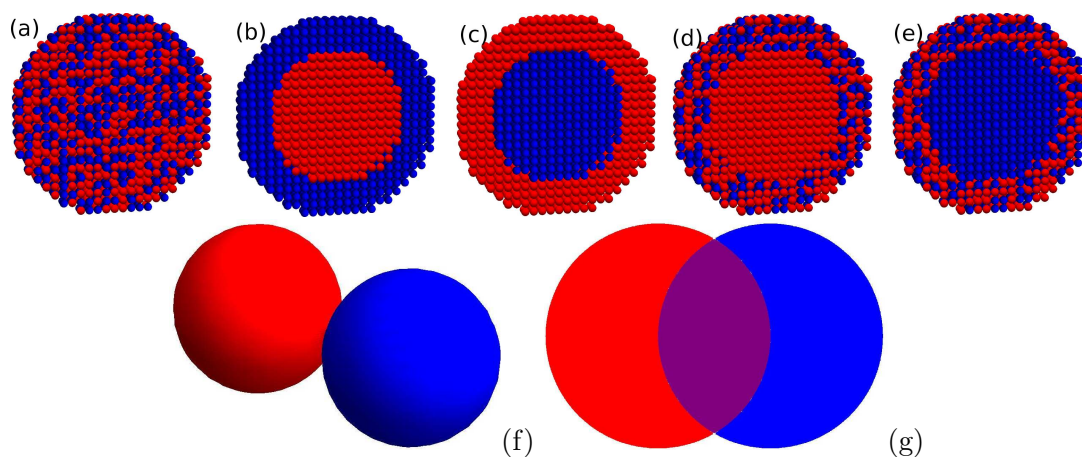


Figura 4.2: Estruturas possíveis para o arranjo dos elementos no interior da NP : (a) Liga de PtPd, (b) Pt@Pd, (c) Pd@Pt, (d) Pt@PtPd, (e) Pd@PtPd, (f) esferas separadas de Pt e Pd, (g) esferas interpenetradas de Pt e Pd.

1. Uma liga de PtPd, mostrada na Fig. 4.2 (a);
2. Pt@Pd, mostrada na Fig. 4.2 (b);
3. Pd@Pt, mostrada na Fig. 4.2 (c);
4. Pt@PtPd, mostrada na Fig. 4.2 (d);
5. Pd@PtPd, mostrada na Fig. 4.2 (e);
6. esferas separadas de Pt e Pd, mostradas na Fig. 4.2 (f);
7. esferas interpenetradas de Pt e Pd, mostradas na Fig. 4.2 (g).

Nos modelos 1-5 o diâmetro de casca foi calculado estipulando um valor para o caroço e mantendo-se a estequiometria geral obtida por experimentos de RBS (ver detalhes dos cálculos no apêndice *C*). No modelo 6 estipula-se um valor para o tamanho da Pt e calcula-se o tamanho da esfera de Pd conservando-se a estequiometria geral obtida por RBS. No modelo 7 consideram-se duas esferas de Pt e Pd que se interpenetram, e na região na qual há interpenetração, forma-se uma liga de PtPd com estequiometria obtida pelos dados de RBS. Para efetuação do cálculo do volume interpenetrado, dado um diâmetro do Pd fixando um valor para o volume da Pt, foram calculados a partir da Ref. (96). Maiores detalhes do cálculo das estruturas pode ser encontrado no apêndice *C* dessa tese.

### 4.3 Configuração das medidas experimentais

Aqui será feita a descrição experimental de como os dados expostos aqui foram coletados.

#### 4.3.1 RBS

As medidas de RBS foram efetuadas no *LII* usando um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 1,2 MeV incidindo normalmente à superfície da amostra. Os íons retroespalhados foram coletados por um detector de barreira de estado sólido colocado a um ângulo de  $165^\circ$  com respeito à direção de incidência do íon.

#### 4.3.2 MEIS

Os experimentos de MEIS foram feitos no *LII* usando um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 200 keV, e corrente de 20 nA. As amostras foram montadas em um goniômetro de três eixos dentro da câmara de análise, a qual foi mantida a uma pressão de aproximadamente  $10^{-9}$  mbar. Os íons incidiram normal à superfície da amostra e foram analisados por meio do TEA posto a um ângulo de  $120^\circ$  com respeito à direção de incidência do feixe. Tais íons foram analisados em energia e ângulo por um conjunto de MCPs acoplados a um detector sensível à posição na parte superior do TEA. A abertura do TEA é de  $30^\circ$  e cada ângulo de binagem corresponde a  $0,08^\circ$ .

#### 4.3.3 Análise de perfil por STEM/EDX

Imagens de campo escuro anular de alto ângulo, ou do inglês HAADF (High-angle annular dark field), das NPs foram adquiridas usando STEM em um microscópio Titan 80/300 (FEI Company) operando a uma voltagem de 300 kV no INMETRO situado na cidade do Rio de Janeiro. A resolução lateral típica do sistema é melhor do que 0,1 nm. Uma gota de cada solução coloidal foi colocada em grades de Cobre (300 mesh, TED PELLA), as quais foram secadas a vácuo a temperatura ambiente. Análises de elementos espacialmente resolvidos foram feitas por EDX no modo STEM. Perfis de elementos corrigidos em deriva foram executadas usando as linhas  $M_{\alpha,\beta,\gamma}$  e  $L_{\alpha,\beta,\gamma}$  da Pt e Pd, respectivamente.

## 4.4 Nanopartículas bimetálicas de *PtPd*

Aqui serão apresentados os resultados de MEIS e RBS para três diferentes NPs sintetizadas por distintos métodos de preparação de modo a conseguir um determinado arranjo dos elementos no interior da NP. Nominalmente, foi introduzida uma proporção igual entre Platina e Paládio. No entanto, espera-se que não se mantenha exatamente essa proporção após a síntese das NPs. Para encontrar a proporção entre Pt e Pd devido ao processo de síntese, medidas de RBS foram efetuadas para prover a estequiometria global das NPs.

Na tabela 4.1 é mostrado o arranjo atômico esperado devido ao processo de síntese para cada amostra estudada aqui.

Tabela 4.1: Estrutura esperada devido ao processo de síntese para cada amostra estudada neste capítulo.

|           | Amostra <i>PtPd1</i> | Amostra <i>PtPd2</i> | Amostra <i>PtPd3</i> |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Estrutura | Liga de PtPd         | Pd@Pt                | Pt@Pd                |

A seguir serão mostrados os resultados para diferentes amostras de PtPd. Os parâmetros da síntese foram alterados de maneira a conseguir estruturas distintas, conforme será especificado para cada amostra.

### 4.4.1 Amostra *PtPd1*

Nessa amostra, as NPs de PtPd foram sintetizadas de modo que se forme uma liga. Para isso, foi preparada uma solução na qual 0,025 mMol de PdCl<sub>2</sub> e 0,025 mMol de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> reduzem simultaneamente com 0,34 mMol de Citrato de Trisódio (TC) e 4,54 mMol de Ácido Ascórbico (AA) (97). Após 20 minutos agitando, obteve-se uma solução coloidal preta.

Foi preparada uma amostra com as seguintes condições:

1. *PtPd1*:  $\omega_1=1500$  rpm,  $t_1=18$  s,  $\omega_2=3500$  rpm,  $t_2=60$  s, com o colóide de PtPd puro.

#### 4.4.1.1 Resultados das medidas de *RBS*

Os resultados das medidas de RBS são mostrados na Fig. 4.3. A partir destes dados obteve-se uma estequiometria global de Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub>.

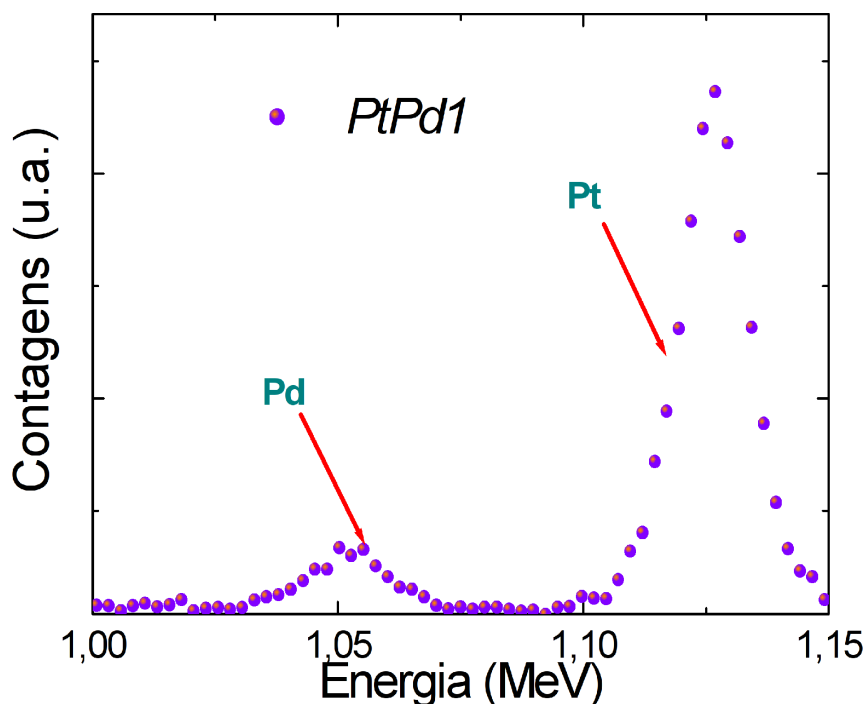


Figura 4.3: Medidas de RBS de NPs bimetálicas de PtPd para a amostra *PtPd1*.

A seguir será mostrada a análise de MEIS para esta amostra.

#### 4.4.1.2 Análise das medidas de *MEIS*

Foram simulados os modelos da seção 4.2. Os modelos considerados foram:

1. modelo 1:  $\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ , densidade areal de  $5,4 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
2. modelo 2: Pd@Pt, densidade areal de  $6,7 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
3. modelo 3: Pt@Pd, densidade areal de  $6,3 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
4. modelo 4: Esferas Interpenetradas, densidade areal de  $8,7 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
5. modelo 5: Esferas Separadas, densidade areal de  $8,3 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>.

Os parâmetros utilizados para cada modelo são mostrados na Tab. 4.2. Nessa tese de doutorado serão utilizadas as seguintes convenções: R-Pt e R-Pd correspondem ao raio do caroço ou a espessura da casca de Pt ou Pd, dependendo da designação na tabela, respectivamente; R-PtPd corresponde ao raio utilizado para uma

NP que tenha o arranjo atômico na forma de uma liga; R-Pt e R-Pd sem a designação de caroço ou casca corresponde aos parâmetros utilizados para o raio das NPs de Pt e Pd, respectivamente, quando usadas para modelar esferas separadas ou interpenetradas; “dist. centros” corresponde à distância entre centros no modelo de esferas interpenetradas.

Tabela 4.2: Dimensões usadas para o caroço e para a casca em cada modelo.

| Modelo   | caroço |      | R-PtPd | casca |      | R-Pt | R-Pd | dist. centros |
|----------|--------|------|--------|-------|------|------|------|---------------|
|          | R-Pt   | R-Pd |        | R-Pt  | R-Pd |      |      |               |
| Modelo 1 | –      | –    | 3,1    | –     | –    | –    | –    | –             |
| Modelo 2 | –      | 1,3  | –      | 1,4   | –    | –    | –    | –             |
| Modelo 3 | 1,3    | –    | –      | –     | 1,5  | –    | –    | –             |
| Modelo 4 | –      | –    | –      | –     | –    | 3,8  | 3,4  | 3,0           |
| Modelo 5 | –      | –    | –      | –     | –    | 3,8  | 3,1  | –             |

Na Fig. 4.4 são mostradas as comparações entre os modelos 1, 2 e 3. Na Fig. 4.5 são mostradas as comparações entre os modelos 4 e 5. O  $\chi^2$  para cada modelo é mostrado na Tabela 4.3. Então, conclui-se que o modelo 1 é o modelo que melhor representa os dados experimentais da amostra PtPd1. Assim, formou-se uma liga de Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub> com diâmetro aproximado de 6,6 nm.

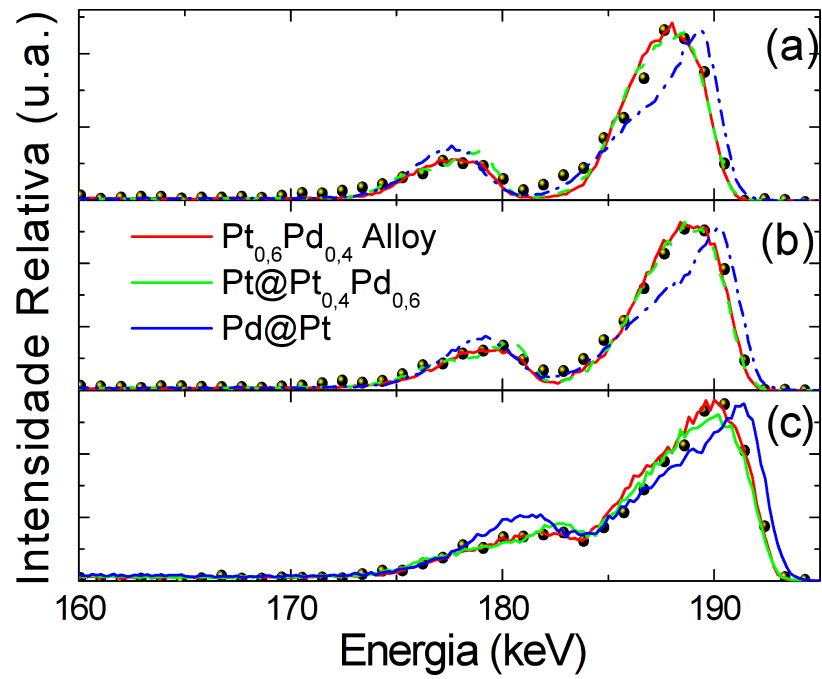


Figura 4.4: Simulações de MEIS para uma estrutura do tipo liga de PtPd, Pt@PtPd e Pd@Pt para ângulos de retroespalhamento do íon de (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

Tabela 4.3:  $\chi^2$  para os diferentes modelos para a amostra PtPd1.

| $\chi^2$ |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| Modelo 1 | Modelo 2 | Modelo 3 | Modelo 4 | Modelo 5 |
| 2,3      | 4,2      | 2,6      | 4,1      | 3,7      |

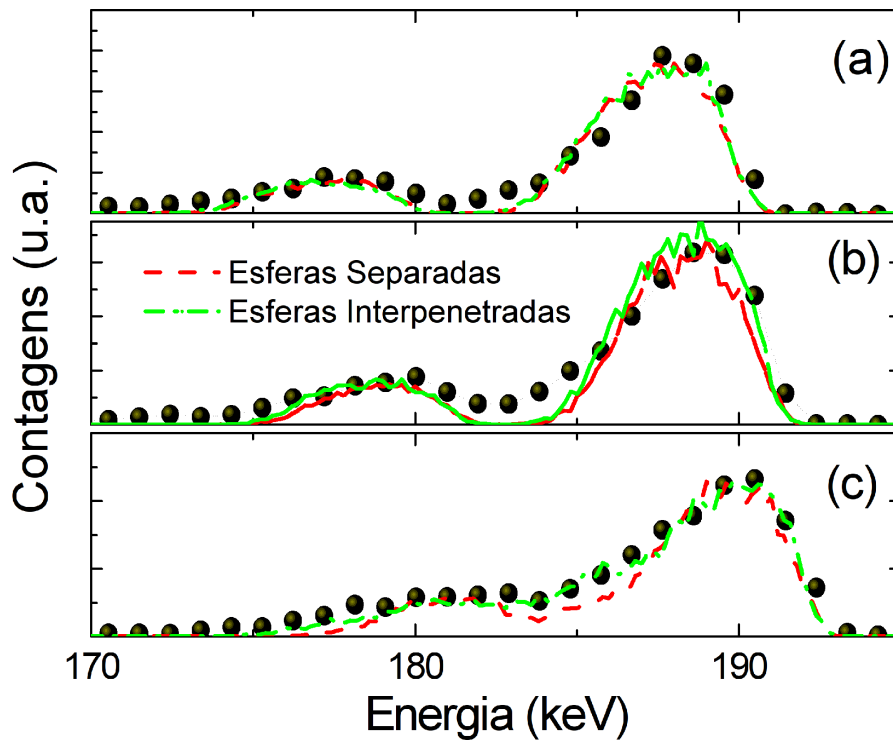


Figura 4.5: Simulações de MEIS para estruturas do tipo esferas separadas e esferas interpenetradas para ângulos de retroespalhamento do íon de (a)  $128^\circ$ , (b)  $120^\circ$  e (c)  $110^\circ$ .

Com o intuito de determinar o diâmetro médio das NPs dessa amostra, calculamos o  $\chi^2$  para diversos valores do seu diâmetro. O  $\chi^2$  em função do diâmetro é mostrado na Fig. 4.6. Fazendo um ajuste parabólico em torno do mínimo desta curva, obtém-se que o diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  é igual a 6,6 nm, com um erro estatístico de 0,6 nm.



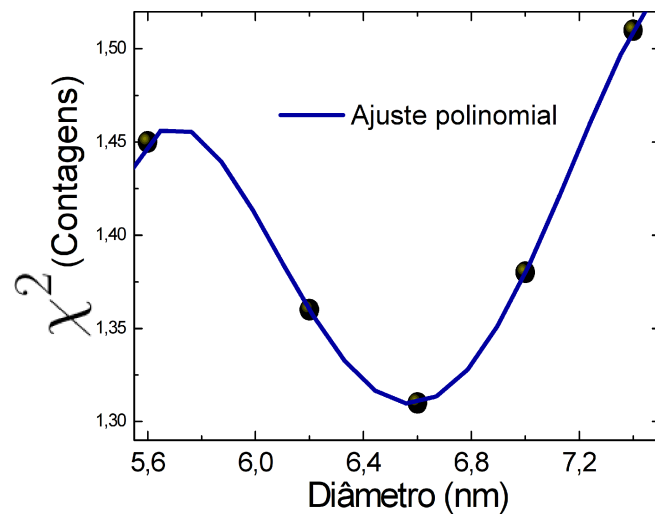


Figura 4.6:  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para a amostra PtPd1. O diâmetro determinado é de 6,6 nm.

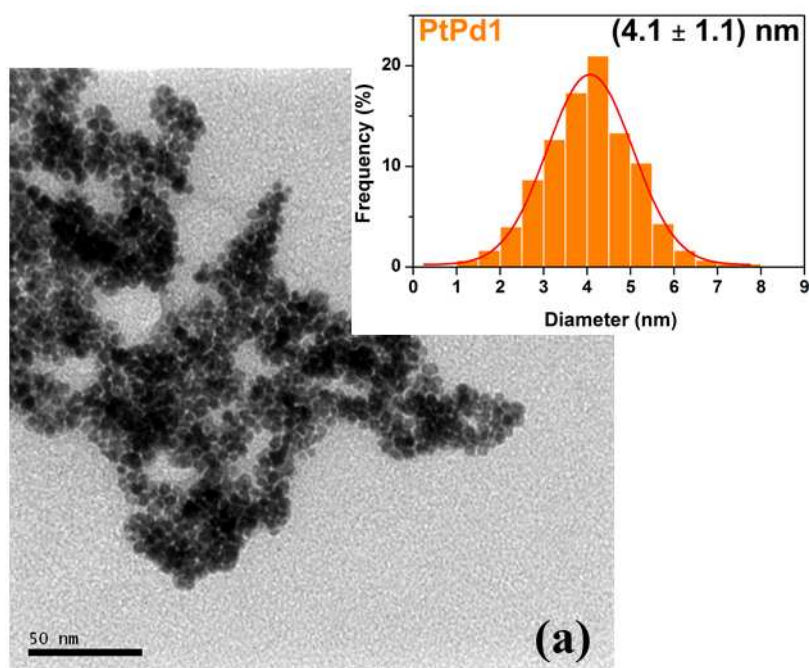


Figura 4.7: Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de distribuição de tamanhos, da amostra PtPd1. Extraído da Ref. (97).

Apesar do bom acordo com os dados experimentais, o diâmetro obtido por MEIS é consideravelmente maior que o diâmetro obtido por TEM (ver Fig. 4.7). Isso nos leva a supor que durante a deposição das NP sobre o substrato de Si houve algum tipo de aglutinação ou empilhamento. Com o intuito de entender essa discrepância entre MEIS e TEM, foram feitas simulações considerando diferentes estruturas de empilhamento (um estudo mais abrangente sobre empilhamento de NPs está no apêndice A dessa tese). A Fig. 4.8 mostra o espectro de MEIS simulado considerando uma pirâmide de três camadas, onde cada NP tem diâmetro de 5,6 nm. Podemos notar que houve uma boa melhora nos ajustes dos espectros de MEIS se comparado ao experimental, que repercute no valor do  $\chi^2$  igual a 1,2; no entanto, nós não estamos inferindo que a estrutura de empilhamento é uma pirâmide com três camadas, mas sim que as NPs tendem a se empilhar formando pirâmides.

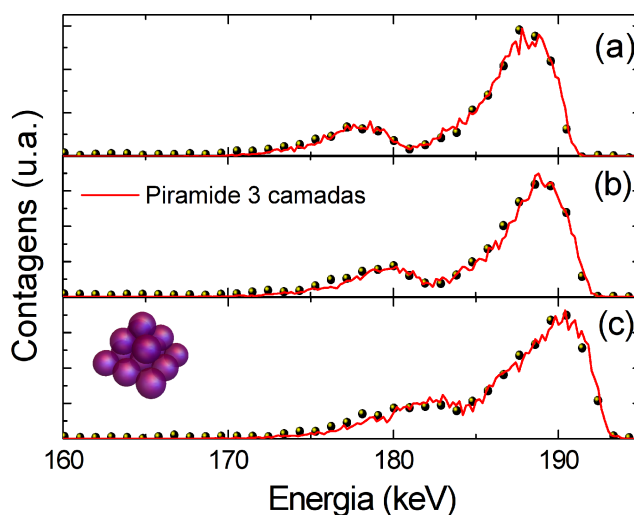


Figura 4.8: Melhora dos ajustes considerando um empilhamento na forma de pirâmide de três camadas para a amostra PtPd1 para ângulos de retroespalhamento do íon de (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

Medidas de TEM (ver Fig. 4.7) mostram que há distribuição de tamanhos com diâmetro médio de 4,1 nm e largura de 1,1 nm nestes colóides. Então, foram feitas simulações de MEIS utilizando o diâmetro médio de TEM, conforme Fig. 4.9. Ela nos mostra que o diâmetro médio dado por TEM realmente não é suficiente para explicar as medidas de MEIS, uma vez que o diâmetro médio de TEM simulado com estrutura de liga não ajusta bem os dados experimentais.

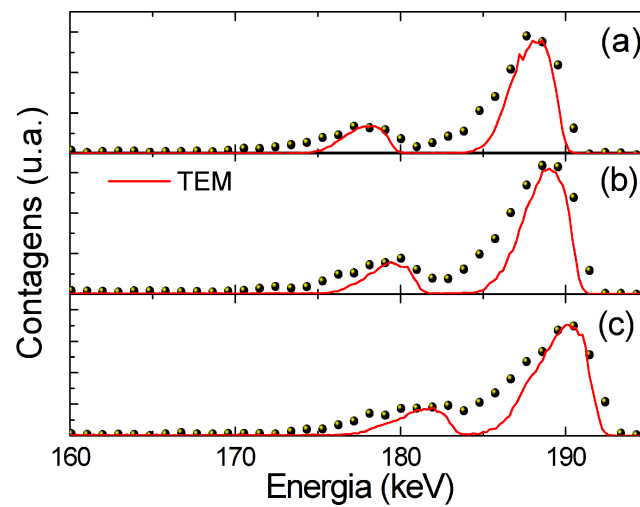


Figura 4.9: Simulação de *MEIS* para a amostra PtPd1 utilizando a distribuição de tamanhos obtidas por *TEM* para ângulos de retroespalhamento do íon de: (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

O espectro 2D simulado juntamente com o experimental são mostrados na Fig. 4.10, sendo que nota-se um bom acordo entre eles. A partir do confronto entre simulação do espectro 2D de *MEIS* com a parte relativa ao Si, obteve-se uma densidade areal para as NPs dessa amostra igual a  $5,4 \pm 0,5 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>.

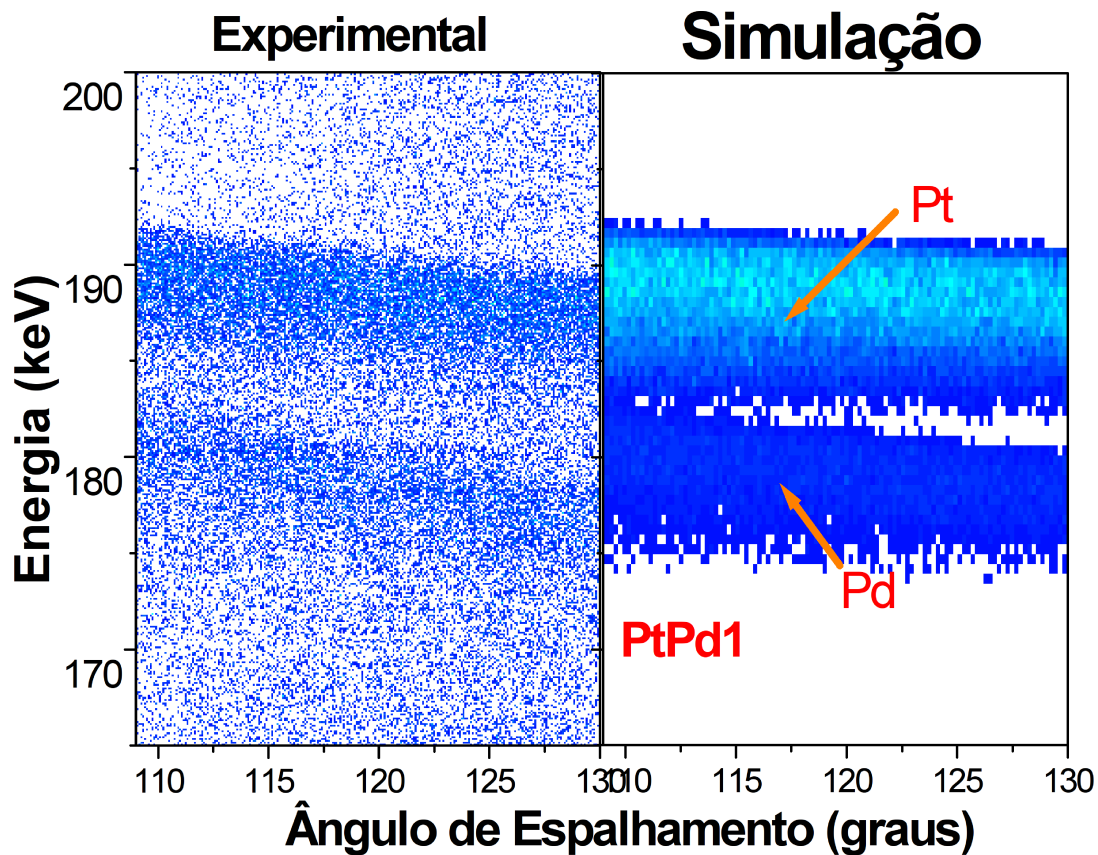


Figura 4.10: Espectro 2D experimental e simulado utilizando a estrutura  $Pt_{0,6}Pd_{0,4}$  com diâmetro igual a 6,6 nm.

#### 4.4.1.3 Análise por STEM/EDX

Na Fig. 4.11 é mostrado o dado experimental de STEM para a amostra PtPd1 juntamente com sua respectiva estimativa de perfil em profundidade considerando a NP como tendo estrutura de liga de PtPd. A estimativa visualmente está em muito bom acordo com os dados experimentais, mostrando então que STEM corrobora a formação da estrutura de liga de PtPd evidenciada por MEIS para essa amostra. Os parâmetros utilizados na estimativa são mostrados na Tab. 4.4. Nessa tabela  $R_{cilin}$  denota o raio do cilindro no qual as simulações  $MC$  de cada passo são feitas;  $Estat.MC$  corresponde à estatística  $MC$  usada em cada passo da simulação;  $D$ , (nm),  $R$ , *Caroço* (nm),  $Esp$ , *Casca* (nm) denotam o diâmetro, o raio do caroço e espessura da casca da NP medida em nanômetros, respectivamente;  $Comp$ , *Casca* corresponde à estequiometria de PtPd na casca da NP, quando a casca é composta de Pt e Pd ao invés de somente uma parte

monometálica. Na a Fig. 4.12 é mostrada uma imagem de STEM-HAADF da amostra PtPd1, a partir da qual podemos ver que temos a formação de uma liga de fato, pois há contrastes claro e escuro, correspondentes a Pt e Pd respectivamente, aleatoriamente ordenados na NP.

Tabela 4.4: Parâmetros utilizados para estimativas de perfil em profundidade da amostra PtPd1.

| Amostra                                      | $R_{cilin}$<br>(nm) | Estat. MC       | D.<br>(nm) | R. Carço<br>(nm) | Esp. Casca<br>(nm) | Comp. Casca |
|--|---------------------|-----------------|------------|------------------|--------------------|-------------|
| PtPd1 (Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> ) | 0,16                | 10 <sup>7</sup> | 6,0        | –                | –                  | –           |

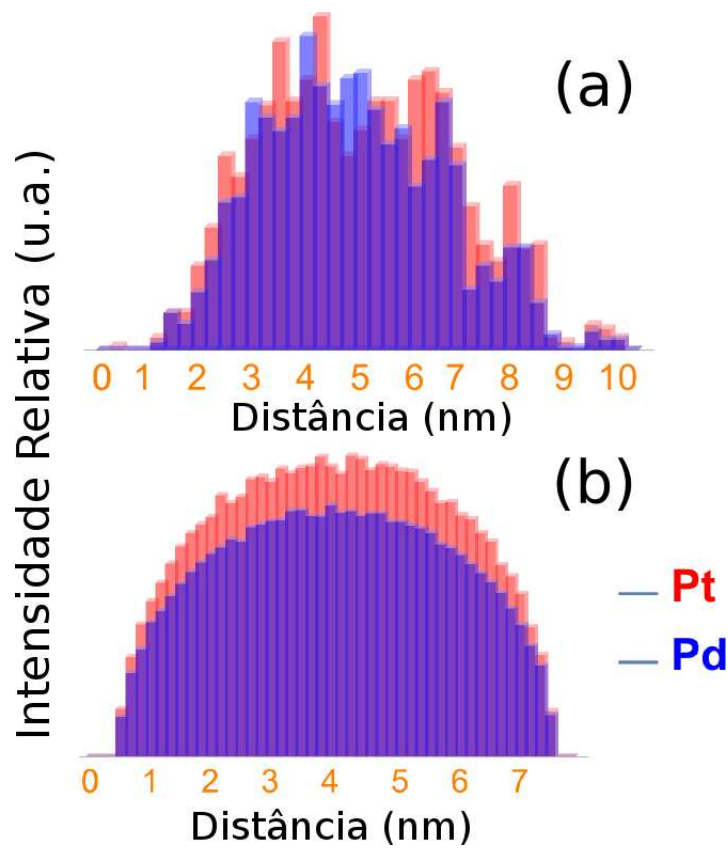


Figura 4.11: (a) Espectro experimental de STEM e (b) estimativa de perfil em profundidade de STEM considerando estrutura de liga de PtPd.

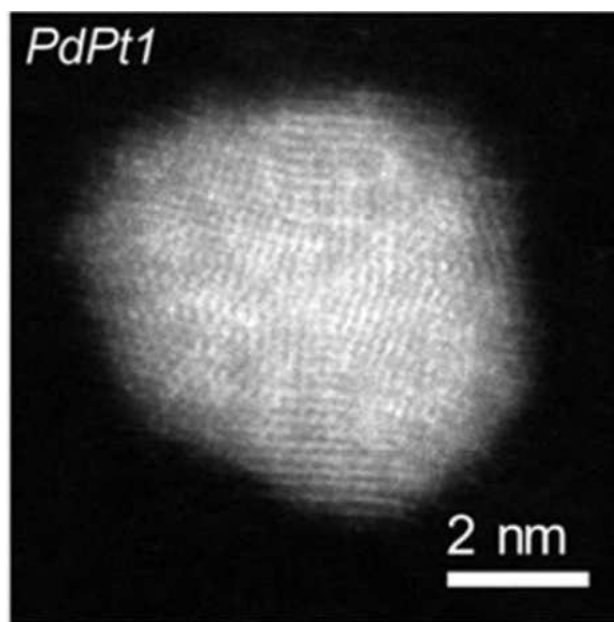


Figura 4.12: Imagem de STEM-HAADF da amostra PtPd1.

#### 4.4.2 Amostra *PtPd2*

Nessa amostra, o colóide de PtPd foi sintetizado de modo que seja formada uma estrutura Pd@Pt. Para isso, uma semente de Pd foi preparada como mostrado: 0,025 mMol de PdCl<sub>2</sub> foi reduzido com 0,17 mMol de TC e 2,84 mMol de AA por 5 minutos, e então 0,025 mMol de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 0,17 mMol de TC e 2,27 mMol de AA foi adicionado. Após 15 minutos agitando, um colóide escuro e estável foi obtido(97).

Foi preparada uma amostra para *RBS* e *MEIS* conforme a seguir:

1. *PtPd2*:  $\omega_1=1500$  rpm,  $t_1=18$  s,  $\omega_2=3500$  rpm,  $t_2=60$  s, com o colóide de PtPd puro;

##### 4.4.2.1 Resultados das medidas de *RBS*

A Fig. 4.13 mostra o resultado das medida de *RBS* para a amostra PtPd2, donde obteve-se uma estequiometria global de Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>. A medida é ruidosa pelo fato de haver baixa estatística, o que é justificável pelo fato das NPs terem uma baixa densidade areal.

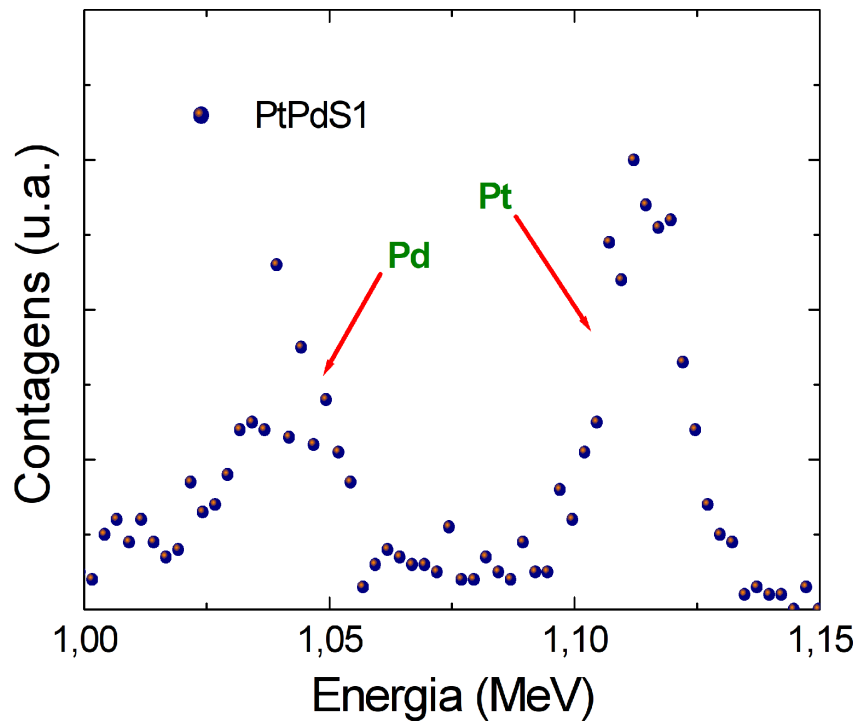


Figura 4.13: Medidas de RBS de NPs bimetálicas de PtPd para a amostra *PtPd2*.

A seguir será apresentada a análise de *MEIS* para esta amostra.

#### 4.4.2.2 Análise das medidas de *MEIS*

Para entender o que formado durante o processo de síntese foram simulados os modelos da seção 4.2. Os modelos considerados foram:

1. modelo 1: Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub>, densidade areal de  $4,3 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
2. modelo 2: Pt@Pd, densidade areal de  $1,5 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
3. modelo 3: Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>, densidade areal de  $2,8 \times 10^{12}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
4. modelo 4: Esferas Interpenetradas, densidade areal de  $6,9 \times 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup>;
5. modelo 5: Esferas Separadas, densidade areal de  $5,6 \times 10^{11}$  NPs/cm<sup>2</sup>;

Os parâmetros utilizados para cada modelo são mostrados na Tab. 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros utilizados para o valor do caroço e da casca em cada modelo.

| Modelo   | caroço |      | R-PtPd | casca |        | R-Pt | R-Pd | dist. centros |
|----------|--------|------|--------|-------|--------|------|------|---------------|
|          | R-Pt   | R-Pd |        | R-Pd  | R-PtPd |      |      |               |
| Modelo 1 |        | 1,3  | –      | –     | 1,1    | –    | –    | –             |
| Modelo 2 | 3,0    | –    | –      | 4,1   | –      | –    | –    | –             |
| Modelo 3 | –      | –    | 3,0    | –     | –      | –    | –    | –             |
| Modelo 4 | –      | –    | –      | –     | –      | 3,7  | 4,2  | 4,5           |
| Modelo 5 | –      | –    | –      | –     | –      | 3,0  | 3,7  | –             |

Na Fig. 4.14 são mostradas as comparações entre os modelos 1, 2 e 3., enquanto que na Fig. 4.15 são mostradas as comparações entre os modelos 4 e 5. O  $\chi^2$  para cada modelo é mostrado na Tabela 4.6. Donde, podemos concluir que os modelos 1 e 3 representam bem os dados experimentais.

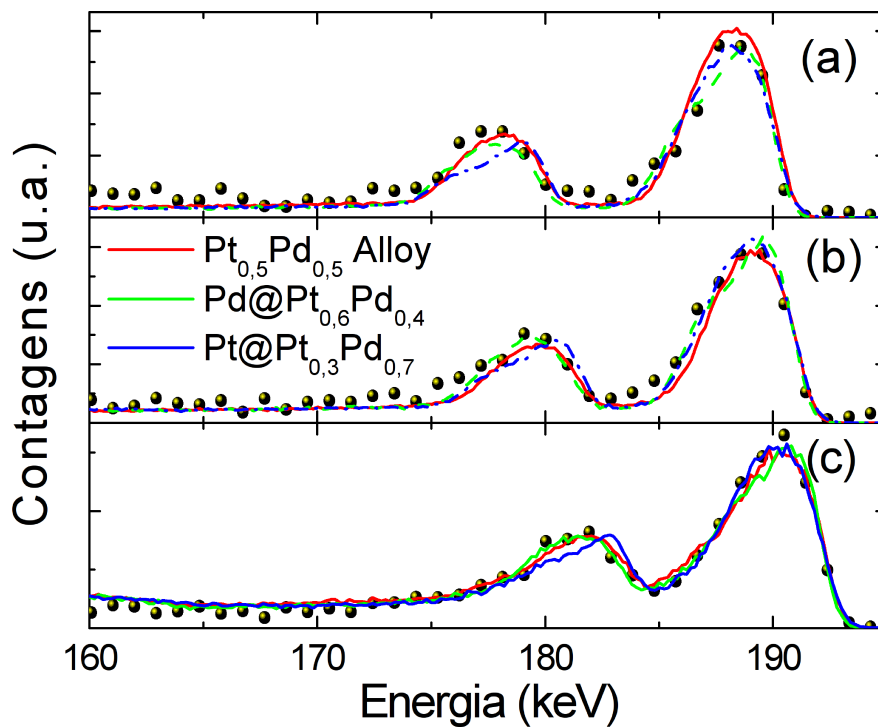


Figura 4.14: Comparação entre os modelos 1, 2 e 3 para a amostra PtPd2 para diferentes ângulos de espalhamento: (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.



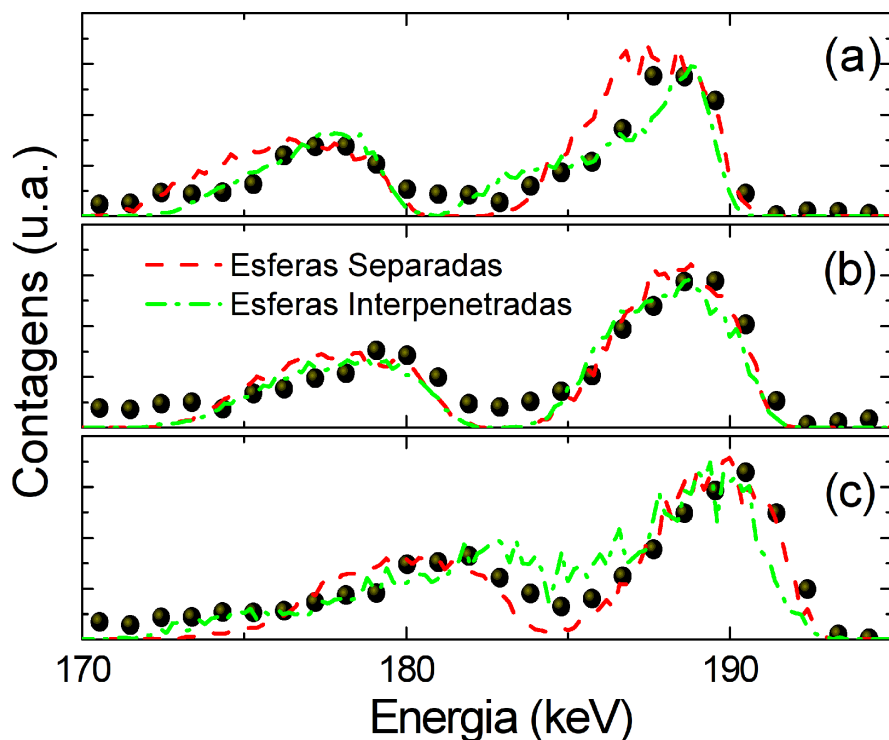


Figura 4.15: Comparação entre os modelos 4 e 5 para a amostra PtPd2 para diferentes ângulos de espalhamento: (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

Tabela 4.6:  $\chi^2$  para os diferentes modelos para a amostra PtPd2.

| $\chi^2$ |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| Modelo 1 | Modelo 2 | Modelo 3 | Modelo 4 | Modelo 5 |
| 2,1      | 3,1      | 2,6      | 6,1      | 7,2      |

Como no caso anterior, para determinar o diâmetro médio das NPs dessa amostra, calculamos o  $\chi^2$  para diversos valores do seu diâmetro, mas agora para duas estruturas: Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub> e Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>. O  $\chi^2$  em função do diâmetro é mostrado na Fig. 4.16 para o caso de uma liga, e na Fig. 4.17 para o caso da estrutura com caroço de Pd. Fazendo uma interpolação cúbica em torno do mínimo desta curva, obtém-se que o diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  é igual a  $5,4 \pm 0,5$  nm para uma liga, e  $5,2 \pm 0,7$  nm para o caso Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub>.

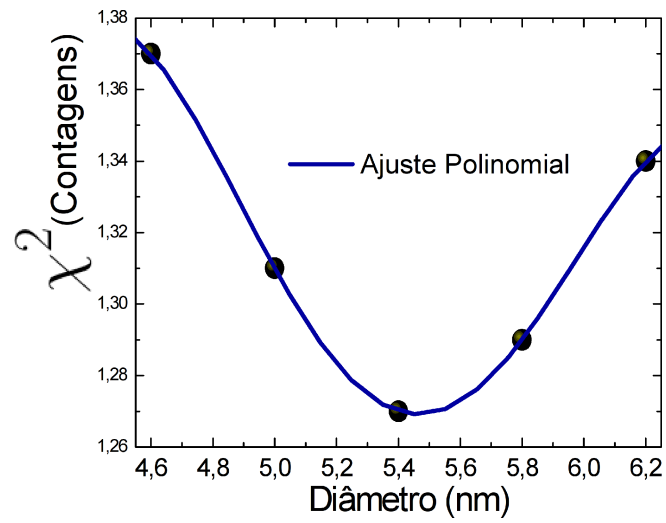


Figura 4.16:  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para a amostra PtPd2. O diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  corresponde a 5,4 nm.

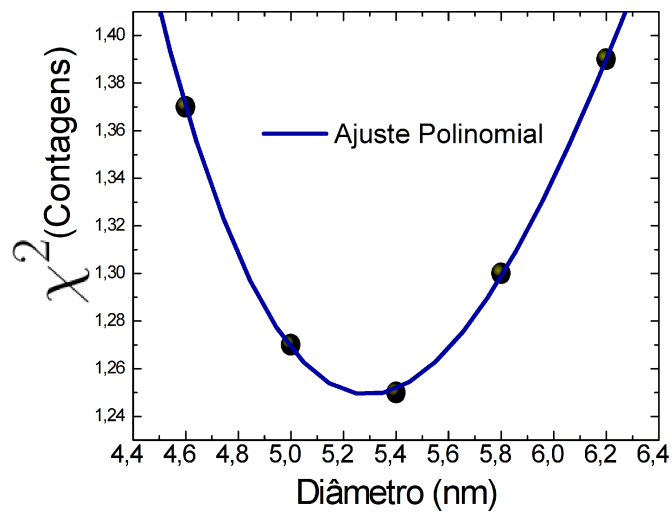


Figura 4.17:  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para a amostra PtPd2. O diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  corresponde a 5,4 nm.

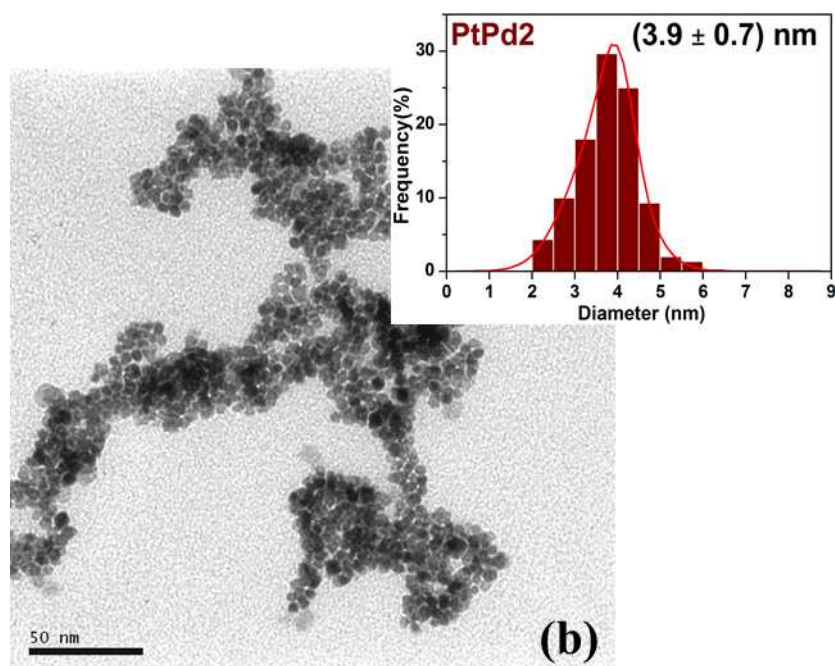


Figura 4.18: Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de distribuição de tamanhos, da amostra PtPd2. Extraído da Ref. (97).

Assim como na amostra PtPd1, o diâmetro médio de TEM (ver Fig. 4.18) é consideravelmente maior que o de MEIS, sugerindo que haja algum tipo de empilhamento das NP sobre o substrato. Para averiguar isso, simulações considerando geometrias piramidais foram efetuadas. Novamente, uma pirâmide de três camadas, sendo que cada esfera tem diâmetro de 4,2 nm, melhora muito os ajustes para os três ângulos, conforme mostrado na Fig. 4.19. Isso é demonstrado pelo fato de que o  $\chi^2$  assume um valor de 1,1. Novamente, nós não estamos inferindo que as NP se aglutinem na forma de uma pirâmide com três camadas, mas sim que há uma tendência a um empilhamento na forma piramidal.

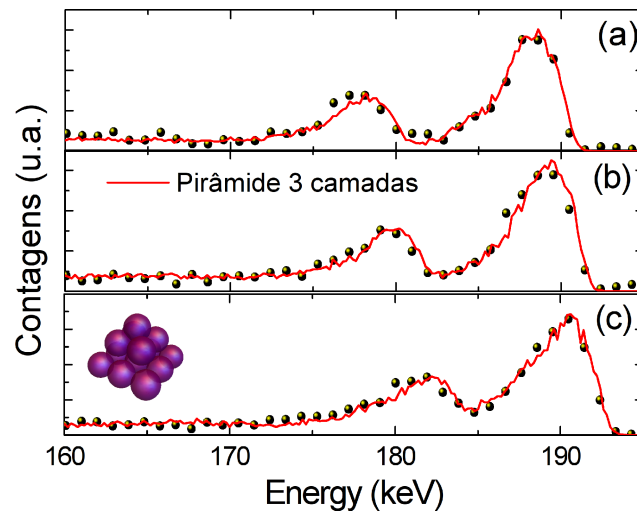


Figura 4.19: Simulação de MEIS para a amostra PtPd2 considerando uma estrutura de empilhamento piramidal de três camadas para ângulos de espalhamento: (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

O espectro 2D simulado juntamente com o espectro experimental é mostrado na Fig. 4.20. Observa-se um bom acordo entre o espectro experimental e simulado. A partir destas simulações obtém-se uma densidade areal das NP sobre o substrato igual a  $6,4 \pm 0,7 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>.

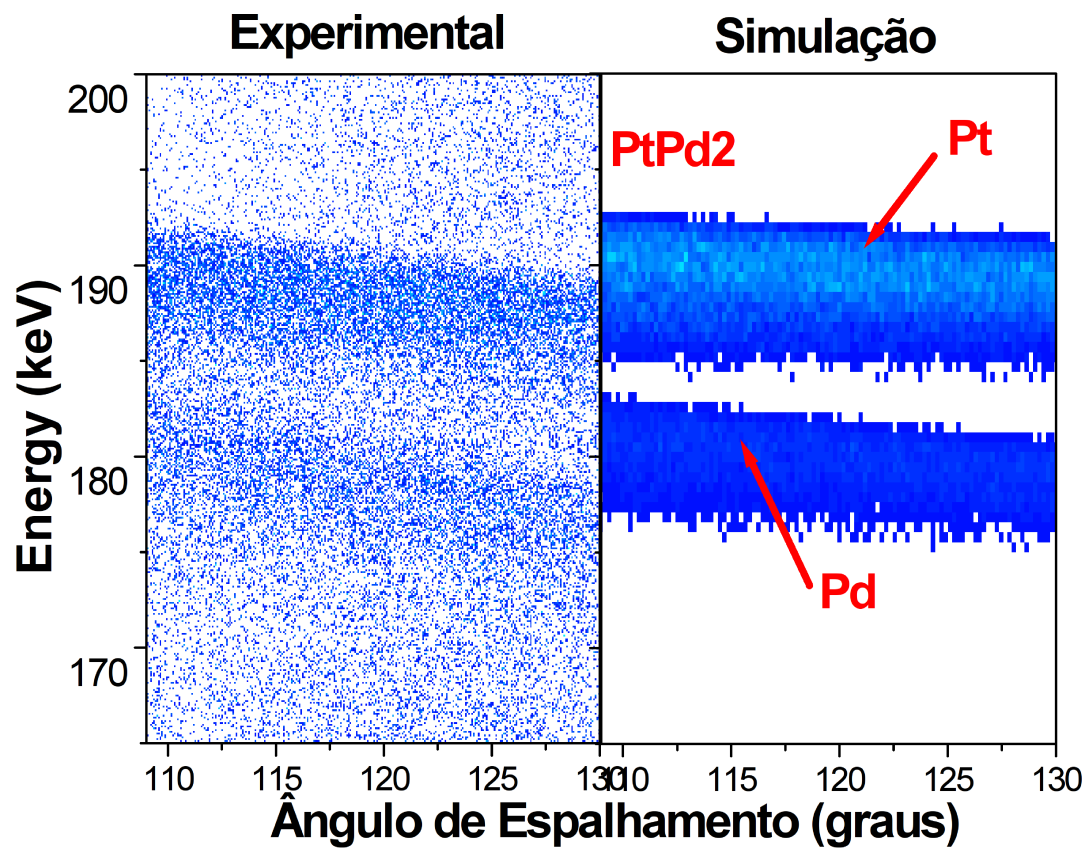


Figura 4.20: (a) Espectro 2D experimental e (b) espectro simulado para a amostra PtPd2.

As simulações de *MEIS* usando o diâmetro médio obtido por *TEM* são mostradas na Fig. 4.21. Não é observado um bom acordo com o dado experimental, mostrando que de fato há algum tipo de aglutinação das NP sobre o substrato.

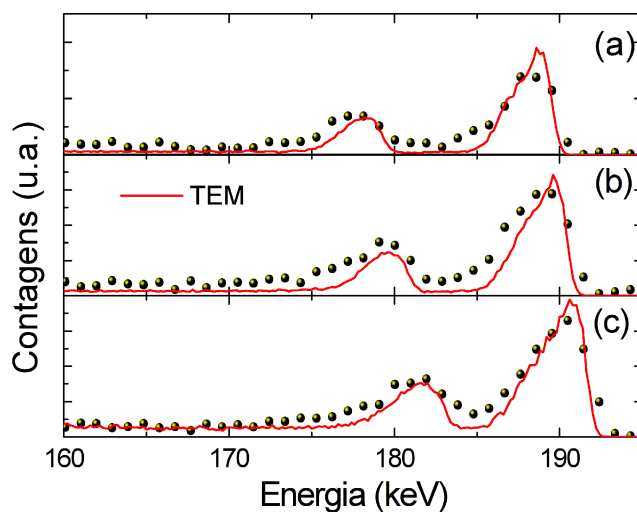


Figura 4.21: Simulação do espectro 1D de *MEIS* utilizando a distribuição de tamanhos obtidas por *TEM* para ângulos de espalhamento: (a)  $128^\circ$ , (b)  $120^\circ$  e (c)  $110^\circ$ .

Na Fig. 4.22 é mostrado que o uso inadequado da resolução experimental leva a uma estrutura incorreta para a NP. Em tal figura são mostradas simulações (linha vermelha) considerando uma estrutura Pd@Pt, utilizando resolução experimental,  $\Gamma_{exp}$ , igual a 1500 eV. Tal valor está 50% acima do valor utilizado nas simulações. No entanto, o  $\chi^2$  usando tal modelo com o valor inadequado da resolução experimental ainda é superior ao do modelo que corresponde a uma estrutura Pd@PtPd (Tab. 4.6). A simulação usando o modelo Pd@Pt utilizando um valor apropriado para a resolução experimental (800 eV) é mostrada na Fig. 4.22 pela linha verde. O  $\chi^2$  calculado é igual a 1,4. Isto mostra claramente que a resolução experimental usada de maneira errônea concebe informações incorretas sobre os dados experimentais de *MEIS* para NPs.

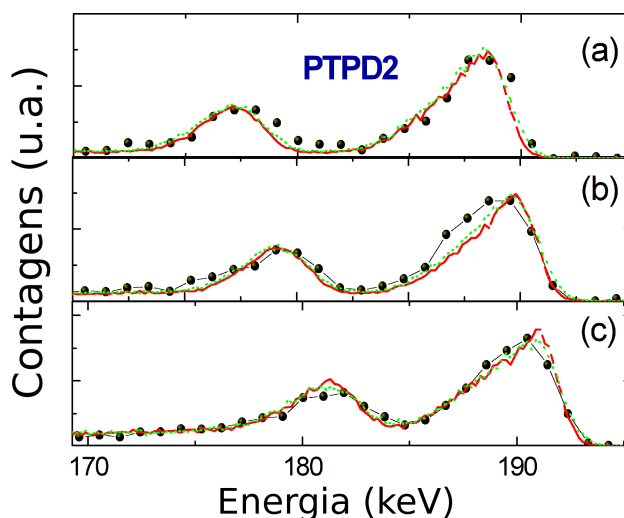


Figura 4.22: Uso impróprio da resolução experimental,  $\Gamma_{exp}$ , do sistema. São mostradas simulações para resolução experimental igual a 800 eV (linha vermelha) e 1500 eV (linha verde) para ângulos de retroespalhamento do íon de (a)  $128^\circ$ , (b)  $120^\circ$  e (c)  $110^\circ$ .

#### 4.4.2.3 Análise por STEM

Na Fig. 4.23 são mostradas a medida experimental de STEM juntamente com suas estimativas de perfil em profundidade. Os modelos testados foram uma estrutura Pd@Pt e Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub>, conforme os parâmetros mostrados na Tab. 4.7. Tais estimativas de perfis mostram que podemos através de simulações de STEM distinguir entre estruturas Pd@Pt e Pd@PtPd, o que é muito difícil de conseguir a partir de outras técnicas. Não foi observado por STEM a estrutura de liga de PtPd o que faz com que essa estrutura seja excluída como possibilidade. Na Tab. 4.7 são mostrados os parâmetros utilizados nas estimativas dos perfis em profundidade para essa amostra. A Fig. 4.24 mostra uma imagem de STEM-HAADF da amostra PtPd2, evidenciando de fato uma estrutura caroço@casca, pois podemos ver um caroço com um contraste escuro, correspondente ao Pd, e uma liga na casca externa, em analogia ao caso da amostra PtPd1.

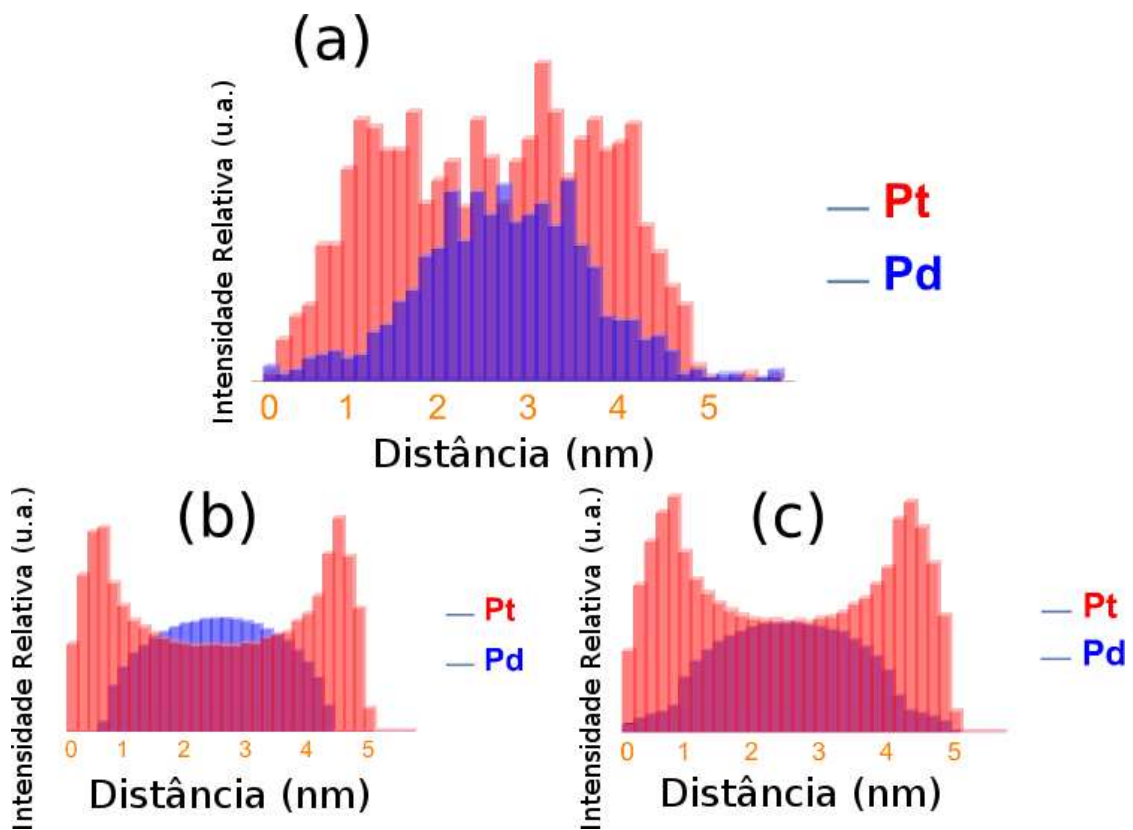


Figura 4.23: (a) Espectro de STEM, (b) estimativa de perfil em profundidade considerando estrutura Pd@Pt, e (c) estimativa de perfil em profundidade considerando estrutura do tipo Pd@PtPd.

Tabela 4.7: Parâmetros utilizados para estimativas de perfil em profundidade da amostra PtPd2.

| Amostra   | $R_{cilin}$<br>(nm) | Estat. MC       | D.<br>(nm) | R. Carço | Esp. Casca<br>(nm) | Comp. Casca                         |
|---|---------------------|-----------------|------------|----------|--------------------|-------------------------------------|
| PtPd2 (Pd@Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> ) | 0,14                | $2 \times 10^7$ | 5,8        | 1,9      | 1,0                | Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> |
| PtPd2 (Pd@Pt)                                   | 0,14                | $2 \times 10^7$ | 5,8        | 2,3      | 0,6                | —                                   |



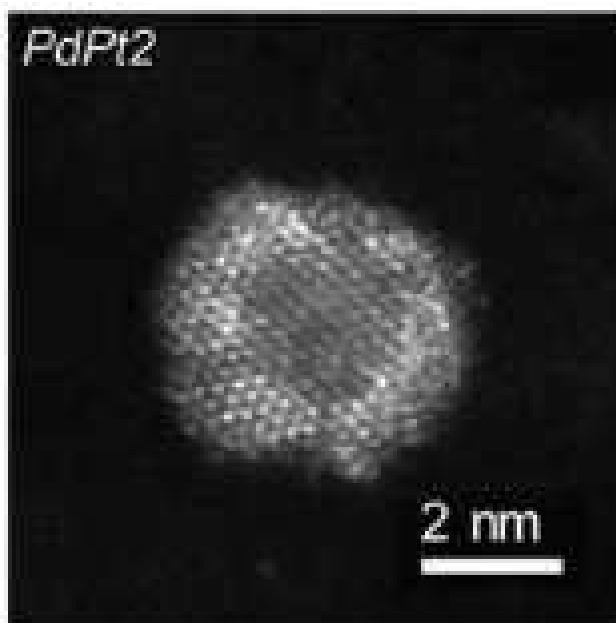


Figura 4.24: Imagem de STEM-HAADF da amostra PtPd2.

#### 4.4.3 Amostra *PtPd3*

Nessa amostra, o colóide de PtPd foi sintetizado de modo que seja formada uma estrutura Pt@Pd. Para isso, 0,025 mMol de  $K_2PtCl_6$  foi reduzido com 0,17 mMol de TC e 3,97 mMol de AA durante 15 minutos, então 0,025 mMol de  $PdCl_2$  foi adicionado com 0,17 mMol de TC e 1,14 mMol de AA. Um colóide escuro e estável foi obtido após 15 minutos agitando (97).

Foram preparadas três amostras para RBS:

1. *PtPdS21*:  $\omega_1=1000$  rpm,  $t_1=18$  s,  $\omega_2=1500$  rpm,  $t_2=60$  s, com o colóide de PtPd puro;
2. *PtPdS22*:  $\omega_1=1500$  rpm,  $t_1=18$  s,  $\omega_2=3500$  rpm,  $t_2=60$  s, com o colóide de PtPd puro;
3. *PtPdS23*:  $\omega_1=2500$  rpm,  $t_1=18$  s,  $\omega_2=4000$  rpm,  $t_2=60$  s, com o colóide de PtPd puro.

#### 4.4.3.1 Análise das medidas de *RBS*

Os espectros das amostras foram normalizados pelo Si para se ter uma idéia também de como elas estão dispersas sobre o substrato. Normalizando as medidas de cada amostra pelo pico da Pt, notou-se que elas têm larguras muito similares. No entanto, a amostra *PtPdS22* é a que apresenta maior sinal. Por este motivo ela foi utilizada para fazer medidas de *MEIS* (Fig. 4.25). Denotaremos daqui para a frente a amostra *PtPdS22* como *PtPd3*.

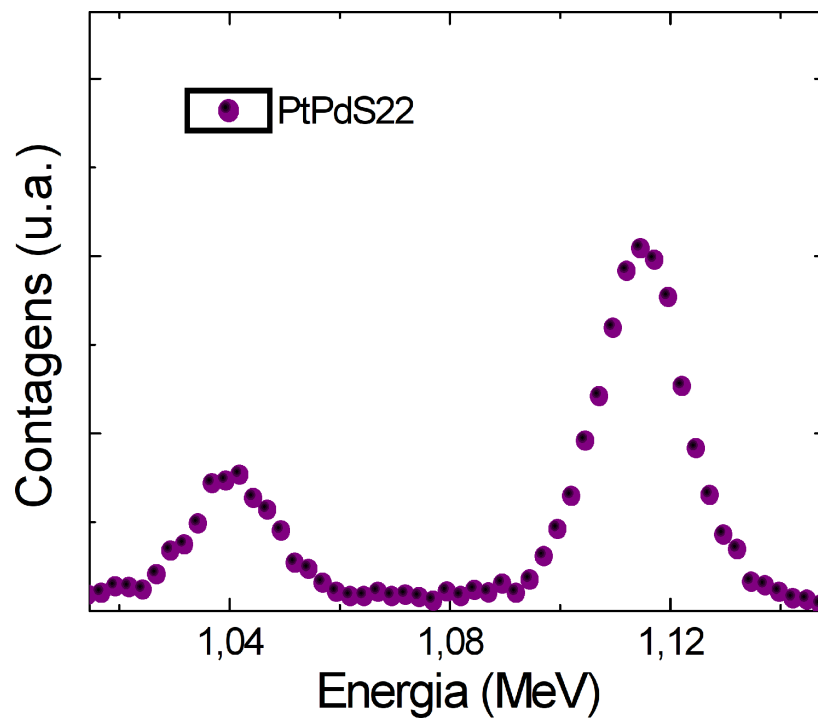


Figura 4.25: Medidas de RBS de NPs bimetálicas de PtPd para a amostra *PtPd3*.

#### 4.4.3.2 Análise das medidas de *MEIS*

Nas Figs. 4.26 são mostrados as simulações de *MEIS* para os modelos 1, 2 e 3, enquanto que na Fig. 4.27 são mostradas as simulações para os modelos 4 e 5, respectivamente. Os parâmetros utilizados para cada modelo são mostrados na Tab. 4.8. A tabela 4.9 mostra o  $\chi^2$  para cada modelo. Assim, os modelos 1 e 3 são os que melhor representam os dados experimentais.

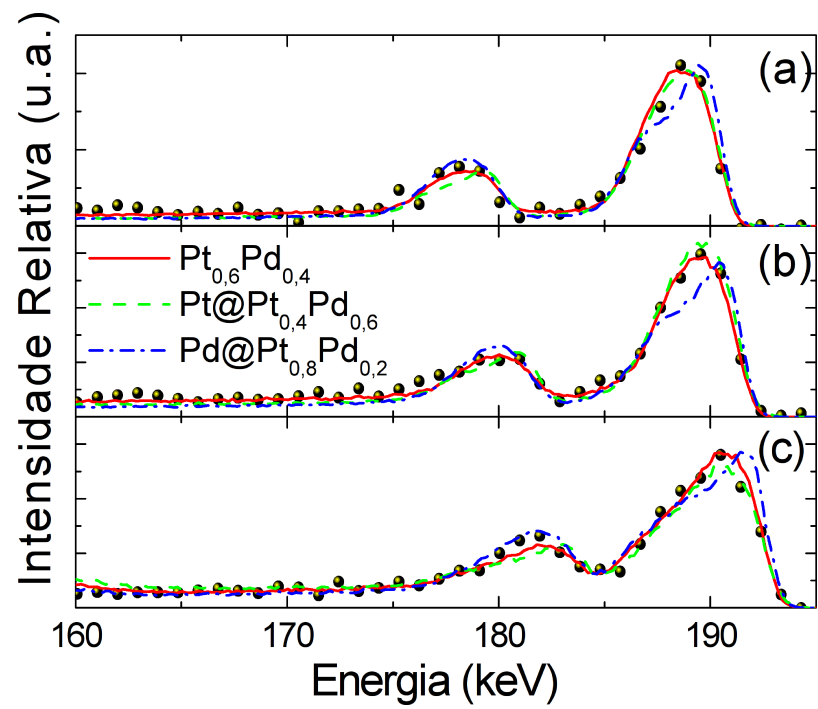


Figura 4.26: Comparação entre os modelos 1, 2 e 3 para a amostra PtPd<sub>3</sub> para ângulos de espalhamento de (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

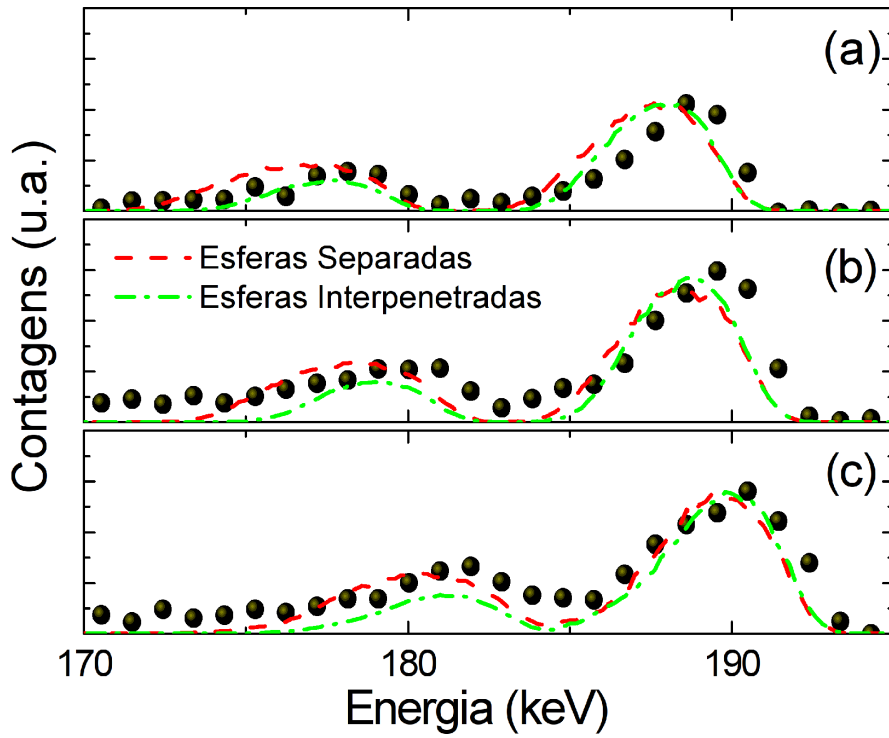


Figura 4.27: Comparação entre os modelos 4 e 5 para a amostra PtPd3 para ângulos de espalhamento de (a) 128°, (b) 120° e (c) 110°.

Os parâmetros utilizados para cada modelo são mostrados na Tab. 4.8.

Tabela 4.8: Dimensões usadas para o caroço e para a casca para cada modelo para a amostra PtPd3.

| Modelo   | caroço |      | R-PtPd | casca |        | R-Pt | R-Pd | dist. centros |
|----------|--------|------|--------|-------|--------|------|------|---------------|
|          | R-Pt   | R-Pd |        | R-Pt  | R-PtPd |      |      |               |
| Modelo 1 | 2,0    | –    | –      | –     | 1,0    | –    | –    | –             |
| Modelo 2 | –      | 2,9  | –      | 0,8   | –      | –    | –    | –             |
| Modelo 3 | –      | –    | 5,4    | –     | –      | –    | –    | –             |
| Modelo 4 | –      | –    | –      | –     | –      | 3,0  | 2,7  | 4,5           |
| Modelo 5 | –      | –    | –      | –     | –      | 3,5  | 3,9  | –             |

Assim, os modelos 1 e 3 são os que melhor representam os dados experimentais.

Tabela 4.9:  $\chi^2$  para os diferentes modelos para a amostra PtPd3.

| $\chi^2$ |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| Modelo 1 | Modelo 2 | Modelo 3 | Modelo 4 | Modelo 5 |
| 1,6      | 3,2      | 1,7      | 2,0      | 2,4      |

Com o objetivo de encontrar o diâmetro médio das NP para cada modelo, calculamos o  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para os modelos que melhor descrevem os dados experimentais. Conforme mostrado nas Figs. 4.28 e 4.29 o diâmetro médio é  $5,4 \pm 0,6$  nm para estrutura de liga, e  $5,3 \pm 0,5$  nm para estrutura Pt@PtPd.

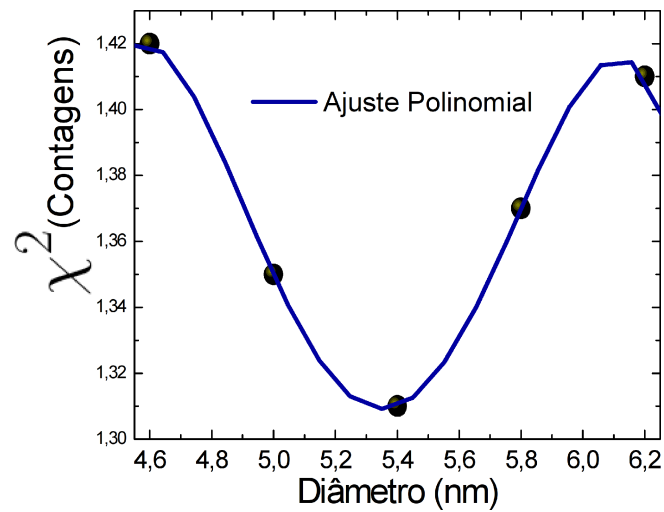


Figura 4.28:  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para a amostra PtPd3 para estrutura de liga. O diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  corresponde a 5,4 nm.

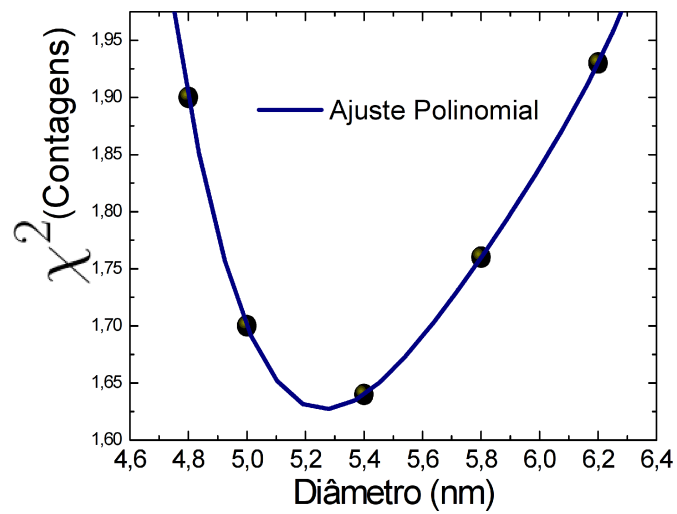


Figura 4.29:  $\chi^2$  em função do diâmetro da NP para a amostra PtPd3 para estrutura Pt@PtPd. O diâmetro que minimiza o  $\chi^2$  corresponde a 5,3 nm.

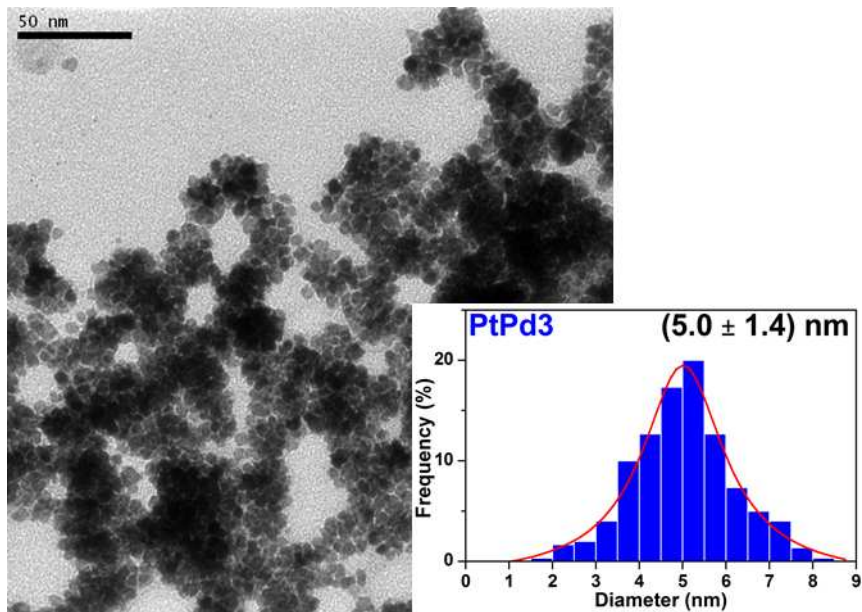


Figura 4.30: Imagem de TEM, juntamente com o respectivo histograma de distribuição de tamanhos, da amostra PtPd3. Extraído da Ref. (97).

Não há necessidade para essa amostra de simular empilhamento, uma vez que o diâmetro médio da amostra está em bom acordo com o de TEM (ver Fig. 4.30). O espectro 2D experimental Fig. 4.31 (a) e o simulado na Fig. 4.31 (b) estão em bom

acordo. Tal ajuste nos fornece uma densidade areal das NP de  $2,9 \pm 0,4 \times 10^{10}$  NPs/cm<sup>2</sup>.

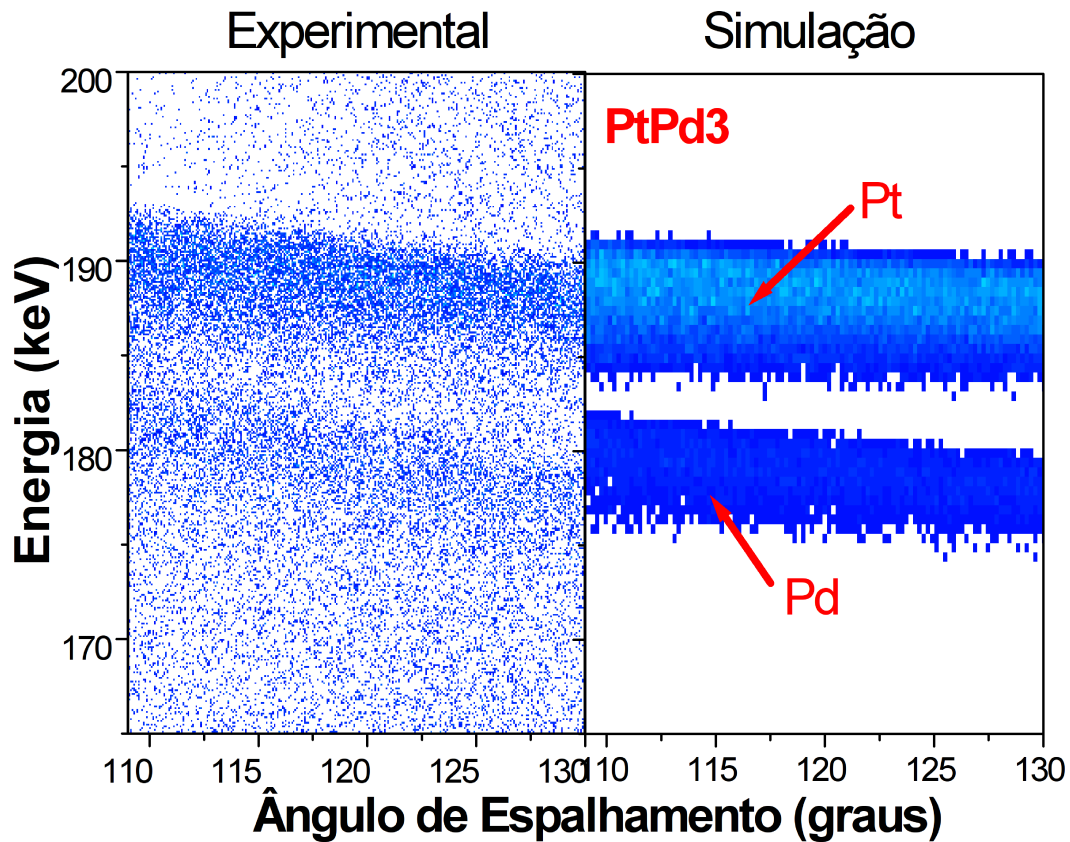


Figura 4.31: (a) Espectro 2D experimental e (b) espectro simulado para a amostra PtPd3.

#### 4.4.3.3 Análise por STEM

Na Fig. 4.32 é mostrado o espectro experimental de STEM juntamente com a estimativa de perfil em profundidade de (b) uma estrutura Pd@Pt, e (c) uma estrutura Pd@PtPd. Notamos, assim como no caso da amostra PtPd2, que novamente podemos distinguir um caroço@casca puro de uma estrutura caroço@casca, mas com a presença do elemento do caroço também na casca. Os parâmetros utilizados nas estimativas de perfis em profundidade de EDS da presente amostra são mostrados na Tab. 4.10. Também foi constatado através de simulações de espectros de MEIS que há uma melhora nos ajustes pelo método do  $\chi^2$  se colocarmos uma pequena fase correspondente à estrutura Pd@PtPd. Na Fig. 4.34 é mostrada imagens de STEM-HAADF da amostra PtPd3, que em analogia com as amostras PtPd1 e PtPd2 podemos inferir que há estruturas

caroço@liga e nanoligas de PtPd, mostrando de fato que há uma coexistência de fases caroço@casca e nanoliga.

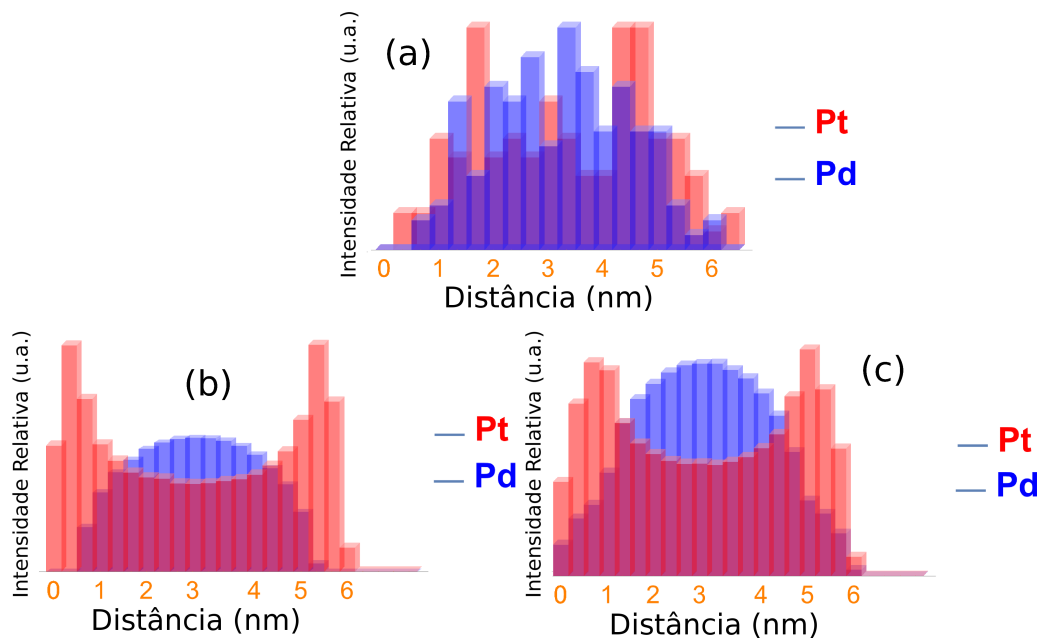


Figura 4.32: (a) Dados experimentais de STEM, (b) estimativa de perfil em profundidade de STEM considerando a estrutura Pd@Pt, e (c) estimativa de perfil em profundidade de STEM considerando a estrutura Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub>.



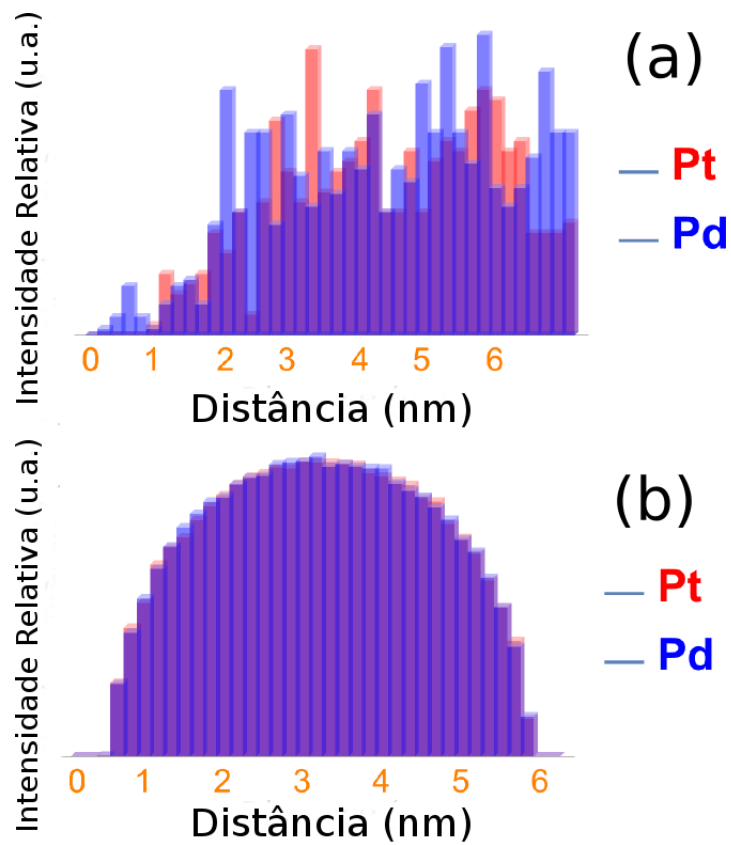


Figura 4.33: (a) Dados experimentais de STEM, (b) estimativa de perfil em profundidade de STEM considerando a estrutura de liga de PtPd.

Tabela 4.10: Parâmetros utilizados para estimativas de perfil em profundidade da amostra PtPd3.

| Amostra   | $R_{cilin}$<br>(nm) | Estat. MC       | D.<br>(nm) | R. Carço<br>(nm) | Esp. Casca<br>(nm) | Comp. Casca                         |
|---|---------------------|-----------------|------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|
| PtPd3 (Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> )    | 0,3                 | $2 \times 10^7$ | 5,8        | —                | —                  | —                                   |
| PtPd3 (Pt@Pt <sub>0,8</sub> Pd <sub>0,2</sub> ) | 0,3                 | $2 \times 10^7$ | 6,0        | 1,9              | 1,1                | Pt <sub>0,8</sub> Pd <sub>0,2</sub> |
| PtPd3 (Pd@Pt)                                   | 0,3                 | $1 \times 10^7$ | 6,0        | 2,5              | 0,5                | —                                   |

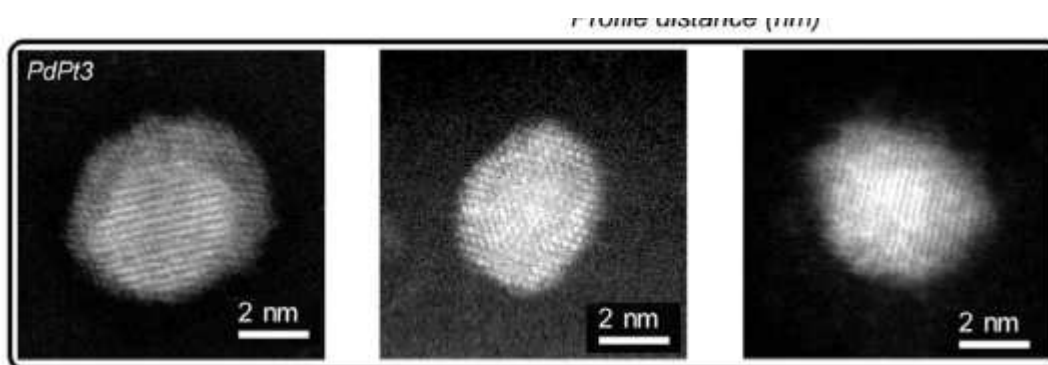
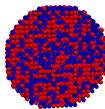
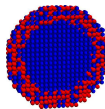
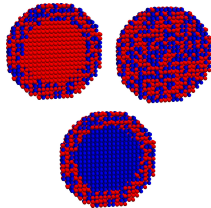


Figura 4.34: Imagem de STEM-HAADF da amostra PtPd3.

### 4.5 Resultados para todas as amostras

A tabela 4.11 mostra as estruturas esperadas devido à síntese para todas as amostras aqui estudadas. Podemos notar que há algumas surpresas na determinação do arranjo atômico para a amostra PtPd3, na qual é evidenciada também a presença da estrutura de liga de PtPd. Além disso, STEM mostrou que a amostra PtPd3 também tem a estrutura Pd@PtPd, deixando ainda mais misterioso o seu cenário de cinética de formação das NP.

Tabela 4.11: Estrutura esperada devido ao processo de síntese para cada amostra estudada neste capítulo.

| Amostra          | <i>PtPd1</i>  | <i>PtPd2</i>   | <i>PtPd3</i>  |
|------------------|---|--|---|
| Est. síntese     | Liga de PtPd  | Pd@Pt  | Pt@Pd   |
| Est. MEIS e STEM | Liga de PtPd<br> | Pd@PtPd<br> | Pt@PtPd, Pd@PtPd e liga de PtPd<br> |

Os parâmetros utilizados em todas as simulações são sumarizados na Tab. 4.12, a partir dos quais obtivemos o diâmetro médio das NPs, assim como raio do caroço,




espessura da casca e estequiometria dos elementos presentes na casca da NP conforme a técnica MEIS.

Tabela 4.12: É mostrado o diâmetro dado por MEIS (D. MEIS), raio do caroço (R-Caroço), espessura da casca (Esp. Casca) e estequiometria da liga/casca (Comp. Casca) para as amostras PtPd1, PtPd2 e PtPd3.

| Amostra/<br>Estrutura                           | D. MEIS<br>(nm) | R-Caroço<br>(nm) | Esp. Casca<br>(nm) | Estequiometria Liga/<br>Casca       |
|---|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|
| PtPd1<br>Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub>    | 6,6 ± 0,6       | —                | —                  | Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> |
| PtPd2<br>Pd@Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> | 5,2 ± 0,7       | 1,5              | 1.1                | Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> |
| PtPd2<br>Pt <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub>    | 5,4 ± 0,5       | —                | —                  | Pt <sub>0,5</sub> Pd <sub>0,5</sub> |
| PtPd3<br>Pt@Pt <sub>0,4</sub> Pd <sub>0,6</sub> | 5,4 ± 0,5       | 1,6              | 1.1                | Pt <sub>0,4</sub> Pd <sub>0,6</sub> |
| PtPd3<br>Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub>    | 5,4 ± 0,6       | —                | —                  | Pt <sub>0,6</sub> Pd <sub>0,4</sub> |

Os resultados das análises de *MEIS*, juntamente com uma comparação com os resultados de *TEM*, são mostrados na Tab. 4.13. Nela é mostrado o diâmetro médio da NP obtido por MEIS ou TEM, e a estrutura obtida para cada amostra. Podemos notar que para as amostras PtPd1 e PtPd2 há uma discrepância entre os diâmetros de MEIS e TEM, sugerindo que existe algum tipo de empilhamento/aglomeramento das NPs sobre o substrato de Si(100). Para a amostra PtPd3 é obtido um bom acordo entre MEIS e TEM o que sugere que formou-se uma monocamada, ou algo próximo a isso, das NPs sobre o substrato.

Tabela 4.13: Informações estruturais extraídas de simulações de MEIS para as amostras PtPd1, PtPd2 e PtPd3. São mostradas as estruturas obtidas e os diâmetros médios obtidos por MEIS (D. MEIS) e TEM (D. TEM).

| Amostra | Estrutura   | D. MEIS<br>(nm) | D. TEM<br>(nm) |
|---------|---|-----------------|----------------|
| PtPd1   |  | $6,6 \pm 0,6$   | $4,1 \pm 1,1$  |
| PtPd2   |  | $5,4 \pm 0,6$   | $3,9 \pm 0,7$  |
| PtPd3   |  | $5,4 \pm 0,5$   | $4,9 \pm 1,4$  |

## 4.6 Discussão

Foi mostrado nesse capítulo que MEIS consegue encontrar o arranjo atômico dos elementos dentro das NPs de PtPd, as quais foram sintetizadas por diferentes métodos de modo a conseguir um arranjo específico dos elementos. Com o auxílio da técnica de microscopia STEM e suas respectivas estimativas de perfis em profundidade MC foi possível encontrar as estruturas corretas formadas em cada método de síntese. Para a amostra PtPd1 (Pt e Pd reduzindo simultaneamente), MEIS mostrou de fato que uma liga é formada, resultado o qual foi corroborado por análises de STEM. Para a amostra PtPd2 (semente de Pd) observou-se um caroço de Pd, o que é intrigante, sendo que tal estrutura é inesperada teoricamente. Para a amostra PtPd3 (semente de Pt) o cenário é diferente, uma vez que nela há coexistência de fases. Um trabalho recente (98) predisse que uma coexistência de fases de estruturas Pt@Pd e liga de PtPd pode existir no regime no qual o diâmetro da NP é menor que 10 nm, sendo que eles comparam tal teoria com resultados experimentais de outros grupos e um bom acordo foi obtido. No entanto, tal modelo não suporta a formação de estruturas com a estrutura de caroço de Pd. É notável que ao nosso conhecimento essa é a primeira vez que uma estrutura de caroço de Pd é produzida. De fato, estruturas do tipo caroço de Pt e liga de PtPd são mais favoráveis do ponto de vista energético uma vez que a Pt tem maiores energia de superfície e de coesão (98, 99). Contudo, na Ref. (98) é relatada uma diferença de 0,1 eV/atom entre a formação de uma estrutura de caroço de Pt ou liga de PtPd de uma

estrutura de caroço de Pd. Talvez, esse é o caso onde cálculos mais sofisticados, tais como DFT (Density Functional Theory) ou dinâmica molecular, devam ser executados para explicar a formação de uma estrutura com caroço de Pd no regime onde a NP tem dimensões menores do que 10 nm.

Foi demonstrada também a capacidade da técnica MEIS para conseguir distinguir entre estruturas Pt@Pd e Pt@PtPd. Tal sensibilidade aos elementos da casca é dificilmente conseguida a partir de outras técnicas. Na Ref. (100) é mostrado que a técnica XPS resolvida em energia é capaz de distinguir estruturas Rh@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Rh somente no caroço e com Rh no caroço e na casca. No entanto, tal técnica não é capaz de dar tantos detalhes sobre a NP, como raio do caroço e espessura da casca, e distribuição de tamanhos. Além do mais, MEIS tem muito mais sensibilidade a elementos presentes no caroço e na casca, porque o ajuste das curvas é realizado em três ângulos distintos de retroespalhamento e é muito sensível à estrutura da NP. Isto aponta que a técnica MEIS pode ser apropriada para estudar difusão de elementos no interior de NPs (101, 102). As estimativas de perfis aqui desenvolvidas para imagens de STEM também mostram serem capazes de distinguir estruturas caroço@casca, e inclusive estruturas do tipo Pd@Pt e Pd@PtPd, mostrando que sua análise é muito relevante.

Foi mostrado aqui também que o uso inapropriado para a resolução experimental do sistema, acarreta em informações errôneas sobre a estrutura das NPs nos casos Pd@Pt<sub>0,6</sub>Pd<sub>0,4</sub> (amostra PtPd2), Pt@Pt<sub>0,4</sub>Pd<sub>0,6</sub> (amostra PtPd3). Cabe ressaltar que esta não é a única fonte de erros na análise de dados experimentais de MEIS, pois Sortica et al (47, 48) mostrou que se não usarmos o parâmetro de linha (do inglês, *lineshape*) nas simulações do espectro 1D de MEIS, também ocorrem interpretações incorretas no regime de estruturas com dimensões menor que 10 nm.

Como mostrado nas seções anteriores, quando o diâmetro médio de MEIS difere do de TEM podemos presumir que as NPs estão empilhadas. Novas caracterizações serão necessárias para determinar qual geometria de empilhamento ocorreu nas amostras e como se pode evitá-lo.

## Capítulo 5

# Conclusão

Foram estudadas NPs bimetálicas de PtPd pela técnica *MEIS* e *RBS* com o intuito de desvendar o arranjo atômico dos elementos no interior das NPs de PtPd depositadas sobre substrato de Si. Através de experimentos e simulações de *MEIS*, e subsequente confronto com análises de *STEM*, fomos capazes de obter as estruturas que são formadas em cada processo de síntese. O método de síntese provê NPs de PtPd com distintos arranjos atômicos, que variam desde nanoligas até complexas estruturas caroço@casca, as quais foram caracterizadas com sucesso. Por exemplo, a síntese de NPs com caroço de Pd foi revelada por medidas de *STEM/EDX*, sendo que não foi excluída por *MEIS*. A formação de tal estrutura é intrigante, uma vez que ela não é esperada teoricamente, tendo em vista que do ponto de vista energético é mais favorável que a Pt fique no caroço, devido ao fato da Pt possuir uma maior energia de coesão e menor energia de superfície. Além do mais, ao nosso saber, não há relatos de trabalhos experimentais relatando a síntese de uma estrutura com caroço de Pd, tanto quanto não há estudos teóricos suportando a formação de um caroço de Pd. Em contraste, a tentativa de produzir uma estrutura caroço@casca com caroço de Pt resultou em uma mistura de nanoligas e estruturas caroço@casca (caroço de Pt ou Pd). Todos os colóides sintetizados com o intuito de ser caroço@casca foram comprovados como possuindo estrutura caroço@casca, e, juntamente com a sensibilidade da técnica *MEIS* à casca da NP, conseguimos quantificar qual é a mais provável composição da casca. Tal informação é essencial para aplicações em catálise, tendo em vista que a composição da região externa das NPs determina fortemente sua atividade catalítica.

## Capítulo 6

# PRODUÇÃO DO ALUNO DURANTE O DOUTORADO

### 6.1 Artigo Publicado

PAES, V. Z. C. ; CASTEGNARO, MARCUS V. ;BAPTISTA, DANIEL L.; GRANDE, P. L. ; MORAIS, J. Unveiling the Inner Structure of PtPd Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (35), pp 19461–19466.

### 6.2 Resumos publicados em anais de congressos

1. PAES, V. Z. C. ; CASTEGNARO, MARCUS V ; GRANDE, P. L. ; MORAIS, J. . Investigating Pt-Pd bimetallic nanoparticles structure by MEIS. In: 22nd International Conference on Ion Beam Analysis, 2015, Opatija, Croacia. 22nd IBA, 2015.
2. V. Z. C. Paes, M. V. Castegnaro, D. L. Baptista, P. L. Grande, and J. Morais, Characterization of PtPd bimetallic nanoparticles through MEIS and STEM techniques, 16th SBPMat Meeting, September 10-14, 2017, Gramado-RS, Brazil.
3. V. Z. C. Paes, M. V. Castegnaro, P. L. Grande, and J. Morais, PtPd nanoparticles structure revealed by MEIS technique, 14th SBPMat Meeting, September 27-October 01, 2015, Rio de Janeiro, Brazil.
4. V. Z. C. Paes, M. V. Castegnaro, P. L. Grande, and J. Morais, MEIS INVESTIGATION OF PT-PD NANOPARTICLES, VII Encontro de Colisões inelásticas da Matéria, 27 a 30 de Outubro de 2014, Gramado-RS.

## Apêndices

### A.1 Gerador de Matrizes *MtxGen 1.0*

Aqui será descrito como foi gerado o programa *MtxGen 1.0* que está sendo embutido no programa PowerMEIS (48). Tal opção consiste de uma biblioteca de matrizes representando nanoestruturas 3D para serem utilizadas para cálculos de espectros de MEIS, NRP ou STEM. Em particular, nessa primeira versão do programa, o estudo foi direcionado a *NPs*, enfatizando o caso de *NPs* do tipo caroço@casca. A construção dessas nanoestruturas utiliza um método bem conhecido que é o de discretizar a nanoestrutura a ser formada como se fosse cubinhos de lego, usando as dimensões desse cubinho de lego conforme se queira, e quanto menor for essa discretização, melhor será representada essa nanoestrutura. Um exemplo dessa construção está na Fig. 1 que mostra uma NP esférica sendo montada tridimensionalmente como sendo composta de cubinhos. Para gerar uma NP esférica basta assegurar que os pontos estarão dentro de uma região esférica. Para criar diferentes geometrias deve-se usar diferentes leis matemáticas que descrevam a estrutura desejada, e implementá-la computacionalmente. Atualmente, dispomos de diversas nanoestruturas tridimensionais escritas em C++, Python 3, Mathematica e Fortran 90.

Nesse apêndice serão mostradas algumas estruturas de *NPs* que podem ser criadas, tanto quanto as estruturas de aglomeramento que podem ser geradas a partir de determinadas formas da *NP*.

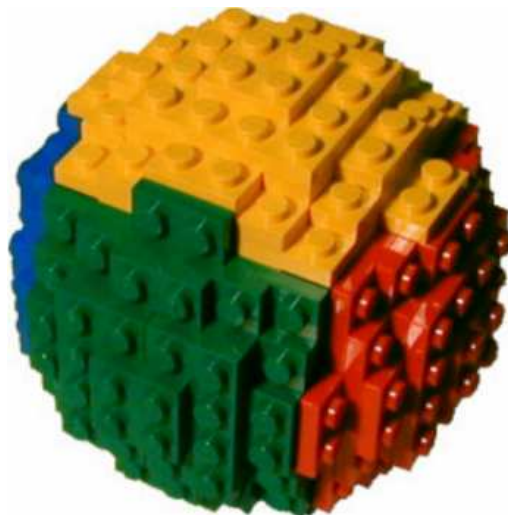


Figura 1: NP esférica sendo montada a partir de cubinhos de lego (®).



### A.1.1 Estruturas que podem ser especificadas pelo usuário

Aqui são mostradas as formas (shapes) que podem ser escolhidas pelo usuário para a estrutura das NPs. As Figs. 2 e 3 mostram alguns exemplos de formas que podemos escolher nessa biblioteca de matrizes. Por exemplo, conforme é mostrado na Fig. 2 podemos gerar uma NP (a) cônica, (b) cúbica, (c) cilíndrica e (d) piramidal; já na Fig. 3 é mostrado uma NP (a) elipsoidal, (b) calote esférico, (c) octaédrica e (d) semi-esférica. Com o intuito de exemplificar como é feito tal construção de matrizes, para uma NP cônica podemos escolher o raio da base e sua altura, já em uma NP piramidal podemos escolher as dimensões em x e y da base da NP, e também sua altura. Cada uma dessas estruturas de NPs tem seus próprios parâmetros a serem especificados, os quais podem ser encontrados no manual dessa biblioteca de matrizes que está sendo escrito. Além disso, cada forma da NP tem geometrias de empilhamento das NPs permitidas, conforme será mostrado a seguir.

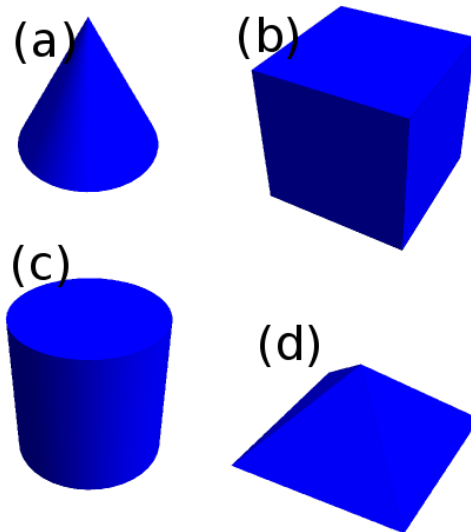


Figura 2: NPs do tipo (a) cônica, (b) cúbica, (c) cilíndrica e (d) piramidal que podem ser criadas com o software MtxGen.

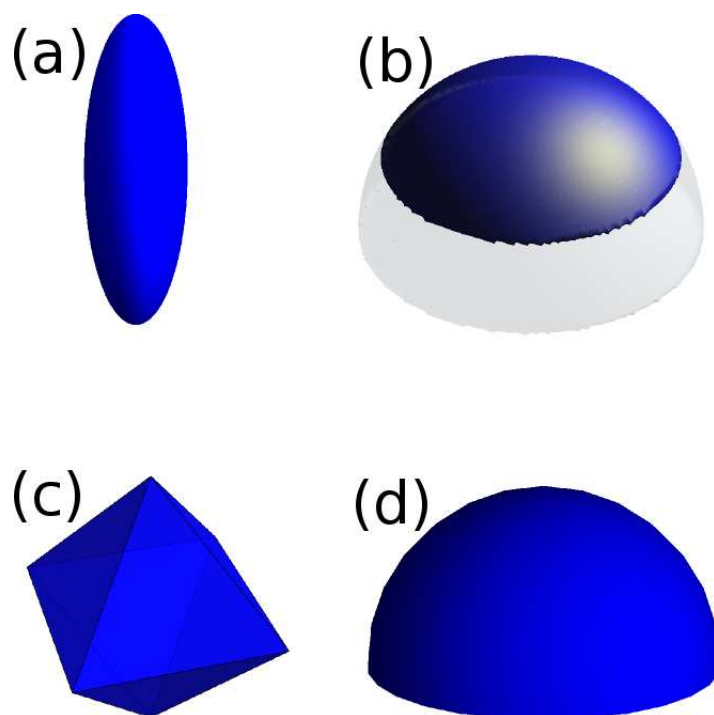


Figura 3: NPs do tipo (a) elipsoidal, (b) calote esférico, (c) octaédrica e (d) semi-esférica que podem ser criadas com o software MtxGen.

### A.1.2 Estruturas de empilhamento que podem ser escolhidas pelo usuário

Para algumas formas da NP pode-se gerar determinadas estruturas de empilhamento sobre o substrato, sobre o qual as NPs estariam a priori depositadas. Na Fig. 4 são mostradas estruturas de empilhamento com simetria hexagonal para NPs com forma esférica. Nessa figura é possível escolher o tamanho da base de cada geometria, juntamente com a altura que se deseja, tendo em vista que há uma altura máxima para uma dada base e geometria. Já na Fig. 5 é mostrado em (a) estrutura bcc de NPs esféricas, (b) estrutura fcc de NPs esféricas, (c) empilhamento em forma de prisma de NPs esféricas, e (d) empilhamento piramidal de NPs cúbicas. É importante frisar que nessas construções é especificado o diâmetro de cada NP, e, em seguida, escolhe-se as geometrias de empilhamento provendo seus parâmetros como tamanho da base e altura. Como ilustração, na Fig. 5 (c) é escolhida uma NP esférica e a geometria de empilhamento cúbica com base  $5 \times 5$  (5 NP na base em x e 5 NP na base em y) e altura igual a 8 (oito camadas), enquanto que na Fig. 5 (d) é escolhida uma NP cúbica e geometria de empilhamento piramidal com base  $20 \times 20$  (20 NP na base em x e 20 NP na base em

y) e altura 11 (onze camadas).

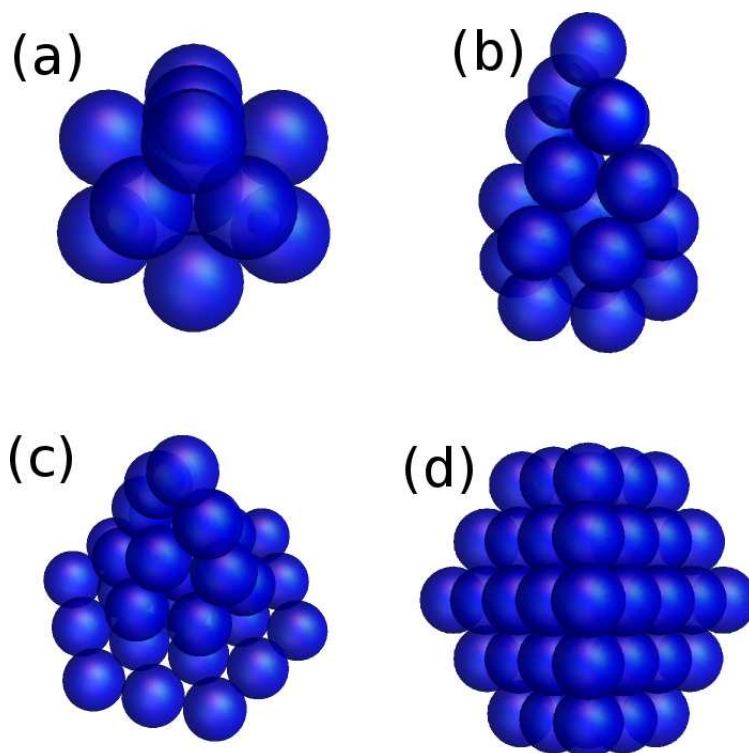


Figura 4: Diversos tipos de empilhamento que apresentam simetria hexagonal.

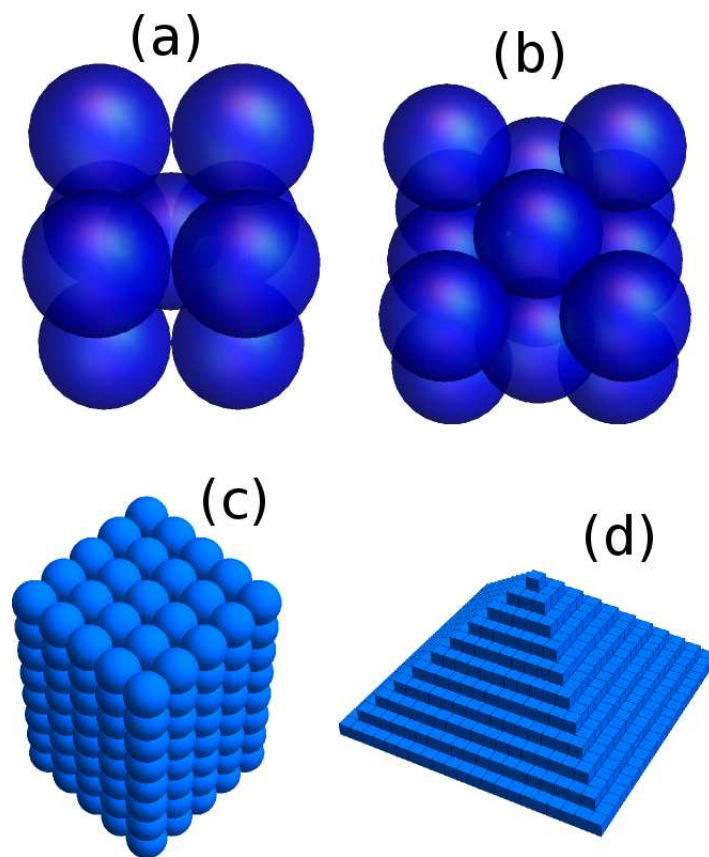


Figura 5: Aglomerações de NPs do tipo (a) bcc, (b) fcc, (c) esférico formando um paralelepípedo e (d) esféricas formando uma pirâmide.

## B.2 Perfis estimados de STEM/EDS

Aqui será descrito como perfis estimados de STEM/EDS podem ser calculados para nanoestruturas. Tal programa foi escrito primeiramente em @Mathematica 10, e o código está sendo reescrito em Python 3 e embutido no software PowerMEIS (47). Vale a pena notar que as estruturas de NPs encontradas no apêndice A, criadas a partir da biblioteca MtxGen 1.0, podem ser utilizadas aqui sem nenhum problema.

### B.2.1 Esquema geral das estimativas

O método Monte Carlo (MC), conforme mostrado na seção 2.5.3, foi utilizado aqui para gerar espectros de EDS em nanoestruturas. Não obstante, tal método pode ser aplicado para qualquer geometria, com um número arbitrário de elementos, desde que a matriz gerada previamente (por exemplo, `matrix.mtx`) tenha sido construída corretamente.

### B.2.2 Aplicações

Aqui serão mostradas algumas aplicações interessantes do programa que estima perfis de EDS. Serão abordados casos de grande interesse na caracterização de NPs, tais como perfilometria na NP, simulando como varia a intensidade dos sinais dos elementos presentes nela com a profundidade. Outro caso, interessante e muito investigado na literatura é a da estrutura anéis de cebola (onion-ring, do inglês), que foi predito teoricamente e verificado experimentalmente para vários sistemas (37, 103, 104, 105, 106, 107), inclusive *NPs* de PtPd (36). A seguir, tais casos serão estudados detalhadamente.

#### B.2.2.1 Análise de Perfil em Profundidade em uma NP esférica

Aqui, conforme mostrado na Fig. 6, estudaremos o caso ilustrativo de uma NP esférica que é composta de várias fatias concêntricas, sendo que nesse caso temos onze fatias. O histograma referente a cada elemento pode ser visto na Fig. 7, totalizando onze histogramas. Claramente, podemos notar a presença das “guampas” (chifres) para cortes concêntricos mais distantes do centro da NP, conforme esperado. Esse resultado aponta que, a priori, podemos efetuar uma análise da NP estudando o sinal de várias regiões de uma NP esférica.

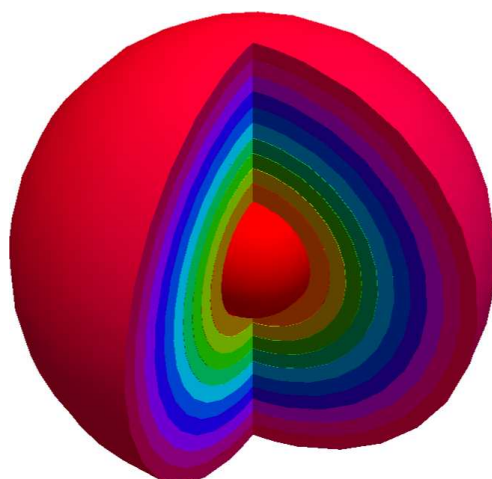


Figura 6: NP esférica seccionada em onze esferas concêntricas.

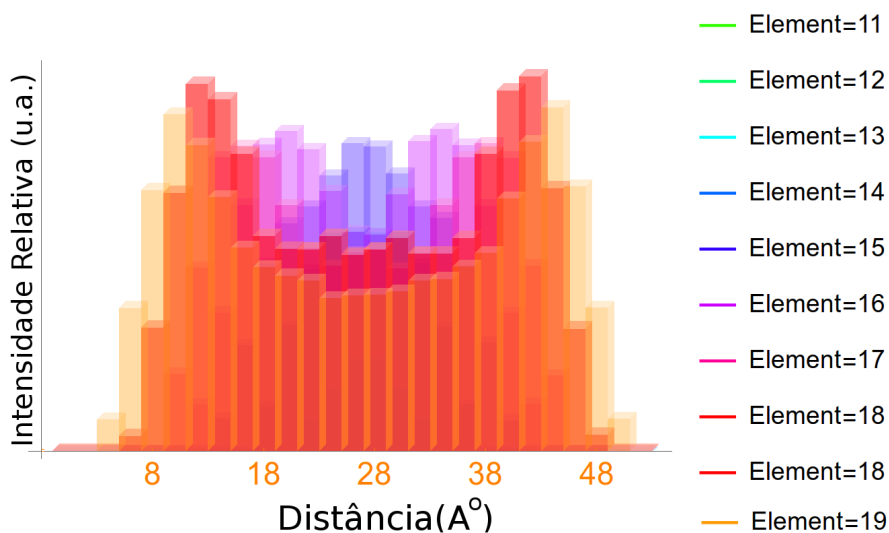


Figura 7: Histograma referente a estimativa de perfil da nanoestrutura (ver Fig. 6).

### B.2.2.2 Análise de Perfil considerando uma lei da variação da composição com a profundidade na NP

Aqui será investigado como variam os espectros de *EDS* com o intuito de fazermos uma análise em profundidade na NP (perfilometria). Para atingir tal objetivo, vamos considerar as seguintes funções,  $f_{DDC}^i(x)$  ( $i=1,2,3,4$ ), que descrevem como a composição do *Elemento 1* varia conforme a profundidade na NP. O complementar da

função  $f_{DDC}^i(x)$  corresponde a quantidade do *Elemento 2* a uma dada profundidade  $x$  (isto significa normalização). A seguir são mostradas as funções  $f_{DDC}^i(x)$  seguindo lei de potências, conforme a seguir:

1.  $f_{DDC}^1(x)=x$ ;
2.  $f_{DDC}^2(x)=x^2$ ;
3.  $f_{DDC}^3(x)=x^3$ ;
4.  $f_{DDC}^4(x)=x^4$ ;

aqui  $x$  representa a profundidade relativa na NP, que deve estar no intervalo  $[0,1]$ , e as funções  $f_{DDC}^i(x)$  assume valores no intervalo  $[0,1]$ . A Fig. 8 mostra como as funções se comportam no intervalo  $[0,1]$ .

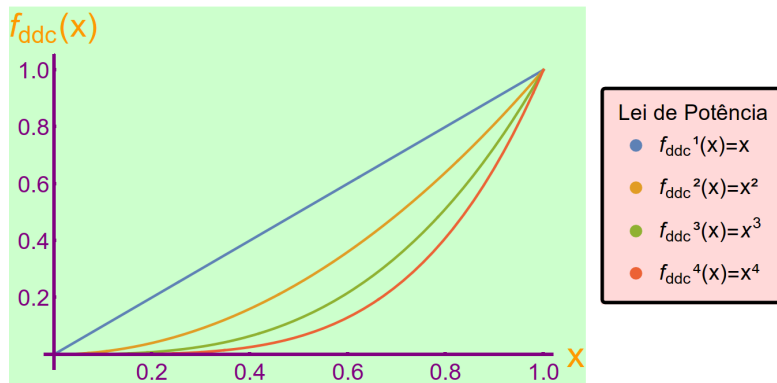


Figura 8: Figura mostrando como variam as funções  $f_{DDC}^i(x)$  no intervalo  $[0,1]$ .

Os espectros de *EDS* estimados para as funções  $f_{DDC}^1$ ,  $f_{DDC}^2$ ,  $f_{DDC}^3$  e  $f_{DDC}^4$  são mostrados na Fig. 9 e na Fig. 10;. Podemos notar que quanto mais pronunciada a dependência em  $x$ , maior será a dependência do sinal relativo do elemento da casca com a profundidade na NP. O elemento 4 aqui corresponde a uma camada externa de algum agente estabilizador com espessura igual a 1 nm. Note que nesses gráficos o sinal correspondente ao elemento 4 não varia, e que conforme a lei potência aumenta, mais forte fica o efeito nas bordas da NP.

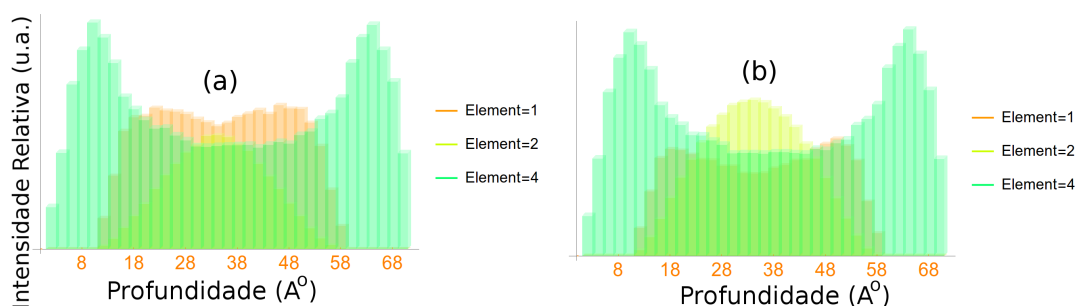


Figura 9: Estimativa de perfil de profundidade para as funções  $f_{DDC}^1(x)$  e  $f_{DDC}^2(x)$ .

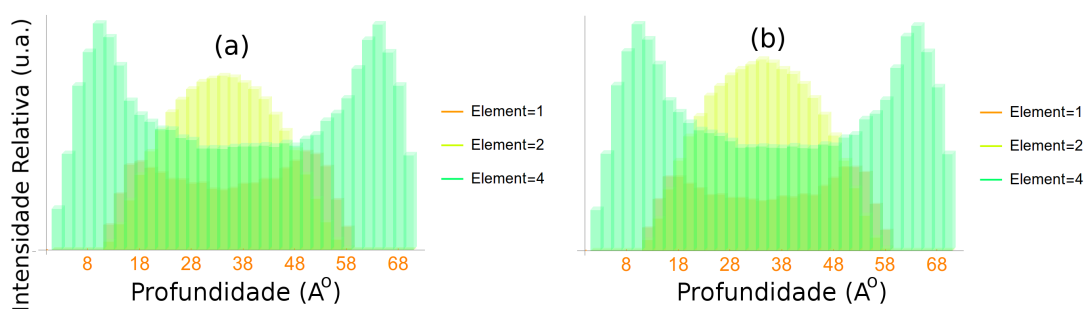


Figura 10: Estimativa de perfil de profundidade para as funções  $f_{DDC}^3(x)$  e  $f_{DDC}^4(x)$ .

### B.2.2.3 Estrutura de anéis de cebola

A estrutura anéis de cebola (Fig. 11), ou do inglês *onion-ring*, é uma estrutura de arranjo dos elementos no interior da  $NP$  que foi predita teoricamente, sendo que foi verificada em sistemas tais como AuPd (37) e PtPd (36). Essencialmente, a Fig. 11 mostra uma estrutura Pt@Pd@Pt@Pd a qual consiste de camadas alternadas dos elementos constituintes da  $NP$ . Uma simulação de EDS dessa estrutura, Pt@Pd@Pt@Pd, é mostrada na Fig. 12.



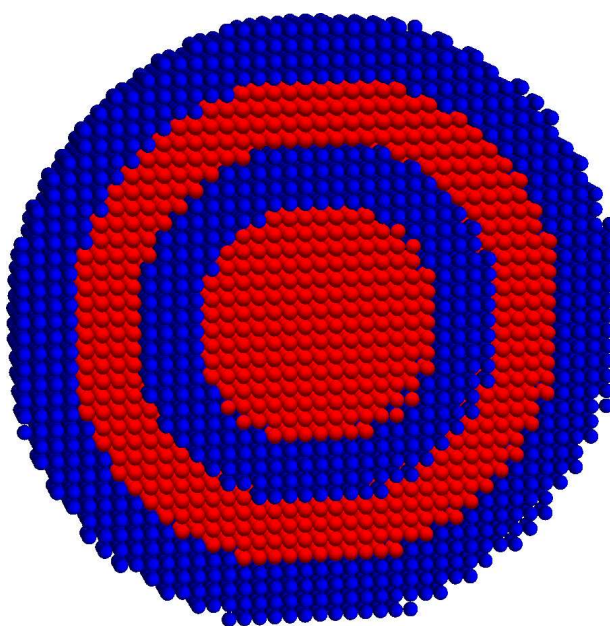


Figura 11: Ilustração de uma NP do tipo “anéis de cebola”, na qual temos quatro camadas alternadas de Pd e Pt, com espessuras iguais.

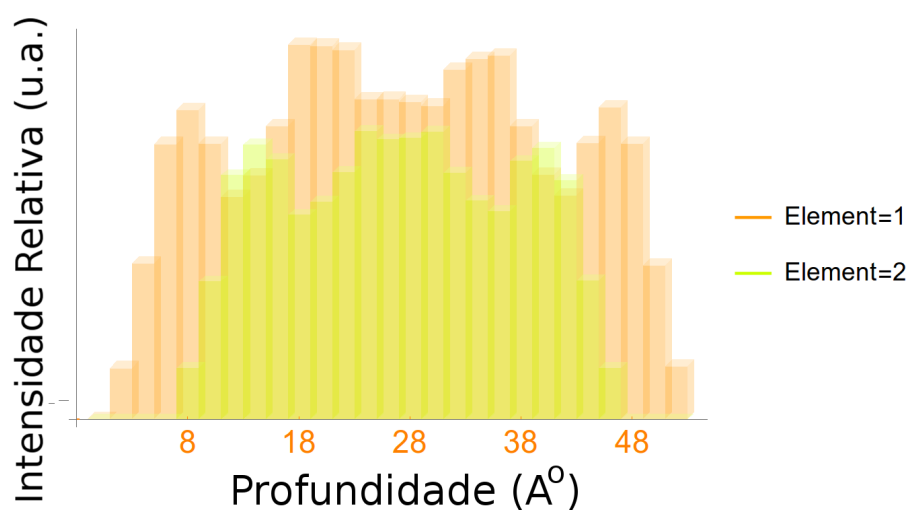


Figura 12: Estimativa de perfil em profundidade de uma NP do tipo “anéis de cebola”.

Diversos exemplos e maiores detalhes das simulações podem ser encontrados em seu manual que está em construção.

## C.1 Determinação das Dimensões de Estruturas caroço@casca

Nesta seção será mostrado como é obtida as dimensões dos parâmetros utilizados nas simulações de MEIS para diversas estruturas da NP. Serão mostrados casos de estruturas caroço@casca e também outros arranjos atômicos especiais.

### C.1.1 NPs esféricas

Vamos obter aqui o raio do caroço e o tamanho da casca para um determinado arranjo dos elementos no interior da NP. Primeiramente, demonstraremos como os cálculos são feitos para uma estrutura de Pt e Pd, e, em seguida, vamos generalizar para qualquer sistema com dois elementos. Aqui, vamos supor que a estequiometria global do sistema é  $Pt_xPd_{1-x}$ . No cálculo do raio do caroço e espessura da casca, a quantidade relativa de Pt e Pd deve ser conservada.

#### C.1.1.1 Determinando as dimensões de estrutura do tipo caroço@casca

Em todos cálculos aqui usaremos a densidade da atômica Pt,  $\rho_{pt,atm}$ , e do Pd,  $\rho_{pd,atm}$ , como sendo:

- $\rho_{pt,atm} = \rho_{pt} \times N_{avo}/M_{Pt}$ ,
- $\rho_{pd,atm} = \rho_{pd} \times N_{avo}/M_{Pd}$ ,

aqui  $N_{avo}=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é o número de Avogrado,  $\rho_{pt}$ , e  $\rho_{pd}$  são as densidades da Pt e do Pd, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $M_{Pt}$  e  $M_{Pd}$  são a massa atômica da Pt e do Pd, respectivamente. O resultado numérico resulta em:

- $\rho_{pt,atm} = 6,5 \times 10^{22} \text{ (átomos}/\text{cm}^3)$ ,
- $\rho_{pd,atm} = 6,8 \times 10^{22} \text{ (átomos}/\text{cm}^3)$ .

Os resultados acima foram usados durante toda essa tese. Considere uma NP do tipo Pt@Pd. Nesse caso, a quantidade de átomos de Pt no caroço é :

$$n_{Pt} = \rho_{pt,atm} \times \frac{4\pi R_{core}^3}{3} \quad (1)$$

aqui  $R_{core}$  é o raio do caroço. Na casca, temos a seguinte quantidade de átomos de Pd:

$$n_{Pd} = \rho_{pt,atm} \times \frac{4\pi(R_{total}^3 - R_{core}^3)}{3} \quad (2)$$

O fato de que a estequiometria global deve ser mantida, leva a seguinte equação a ser resolvida :

$$\frac{n_{Pt}}{n_{Pd}} = \frac{x}{(1-x)}, \quad (3)$$

aqui  $x$  é a estequiometria da Pt e  $1-x$  é a estequiometria do Pd. Quando resolvida ( $R_{total}=R_{Pd}$ , onde  $R_{total}$  é o raio total da NP), nos provê o diâmetro da NP em função de seu caroço e da estequiometria global de Pt e Pd:

$$R_{pd} = R_{pt} \sqrt[3]{\frac{(1-x) \left( \frac{\rho_{pd,atm}x}{1-x} + \rho_{pt,atm} \right)}{\rho_{pt,atm}x}} \quad (4)$$

Esses resultados podem facilmente ser generalizados para outras estruturas:

- Pd@Pt:

$$R_{pt} = R_{pd} \sqrt[3]{\frac{x \left( \frac{\rho_{pd,atm}(1-x)}{x} + \rho_{pd,atm} \right)}{\rho_{pt,atm}(1-x)}} \quad (5)$$

- Pt@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub>

$$R_{PtPd} = R_{pt} \sqrt[3]{\frac{\text{upperpt}}{\text{belowpt}}} \quad (6)$$

- Pd@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub>

$$R_{PtPd} = R_{pd} \sqrt[3]{\frac{\text{upperpd}}{\text{belowpd}}} \quad (7)$$

Sendo que as quantidades acima são dadas por:

$$\text{upperpt} = \rho_{pd,atm}x(1-y) + \rho_{pt,atm}(1-x)(1-y) \quad (8)$$

$$below_{pt} = \rho_{pd,atm}x(1 - y) - \rho_{pt,atm}(1 - x)y \quad (9)$$

$$upper_{pd} = \rho_{pd,atm}xy + \rho_{pt,atm}(1 - x)y \quad (10)$$

$$below_{pd} = \rho_{pt,atm}(1 - x)y - \rho_{pd,atm}x(1 - y) \quad (11)$$

### C.1.2 Condições para que ocorra a estrutura core@shell

As equações acima nos mostram como podemos determinar a estrutura dos elementos da casca a partir de alguns dados básicos, como raio do caroço e estequiometria global dos elementos. No entanto, nem sempre é possível que haja a formação de uma estrutura caroço@casca. Para averiguarmos as condições em que tais estruturas podem ser formadas, temos que ter certeza que sempre estaremos lidando com números positivos. Por exemplo, nas equações 8 e 9 o resultado deve ser um número positivo e, somente assim, podemos determinar o valor de  $R_{PtPd}$ . Nas subseções abaixo, vamos mostrar graficamente tais condições para diversas estruturas.

#### C.1.2.1 Pt@Pd e Pd@Pt e Pd@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub>

As equações 4 e 5 são sempre válidas para o sistema de NPs de PtPd.

#### C.1.2.2 Pt@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub>

Nas Figs. 13 e 14 são mostradas contornos que mostram os valores para uma dada estequiometria global,  $x$ , que a composição da casca,  $y$ , deve ser menor ou igual e maior ou igual para que se tenha a formação de uma estrutura caroço@casca do tipo Pt@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub> e Pd@Pt<sub>y</sub>Pd<sub>1-y</sub>, respectivamente.

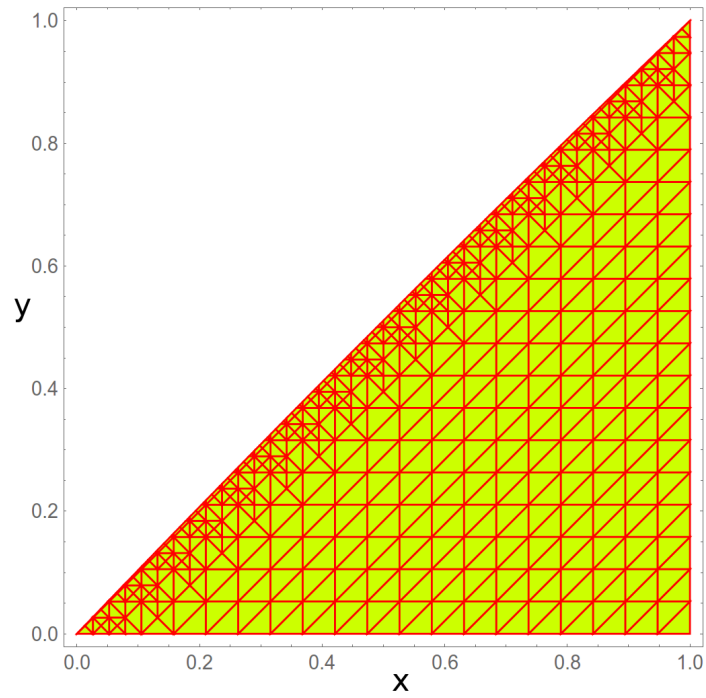


Figura 13: Gráfico mostrando onde é possível a formação de uma NP do tipo  $\text{Pt}@Pt_y\text{Pd}_{1-y}$ . A região colorida mostra onde é possível que haja a formação da estrutura.

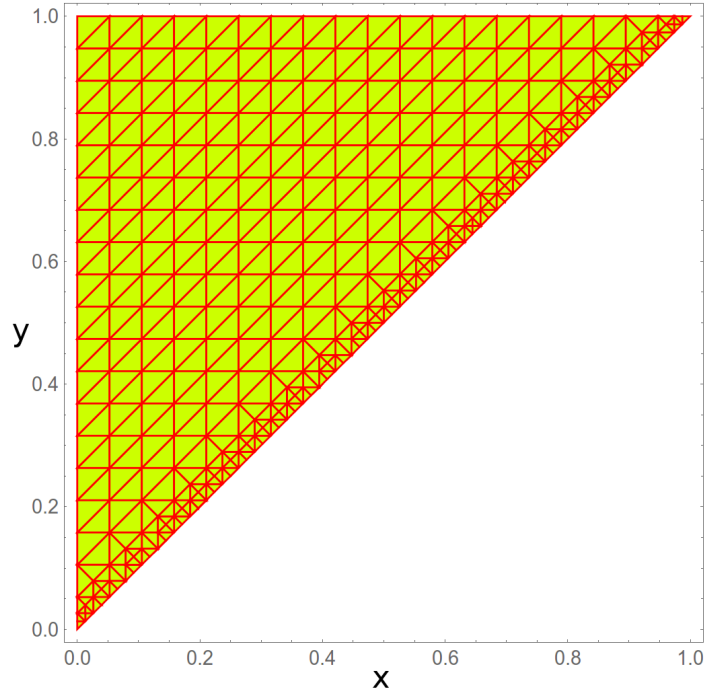


Figura 14: Gráfico mostrando onde é possível a formação de uma NP do tipo  $\text{Pd}@Pt_y\text{Pd}_{1-y}$ . A região colorida mostra onde é possível que haja a formação da estrutura.

### C.1.3 Outras estruturas importantes

#### C.1.3.1 NPs separadas

Aqui será considerado que a síntese das *NPs* resultou em elementos separados de Pt e Pd (ver Fig. 15). Logo, sabendo o raio da NP de Pt, podemos determinar o raio da NP de Pd a partir do fato de que a estequiometria global é conservada, conforme a seguinte equação:

$$R_{Pd} = R_{Pt}(\rho_{pt,atm}/\rho_{pd,atm})^{1/3} \quad (12)$$

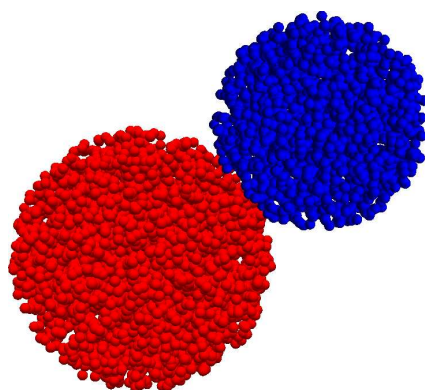


Figura 15: Geometria para se obter uma NP compostas de esferas separadas.

### C.1.3.2 NPs interpenetradas

Aqui consideramos o caso em a síntese das *NPs* resultou em *NPs* interpenetradas conforme a Fig. 16. Dado o raio de uma *NP* podemos determinar o raio da outra, sabendo a estequiometria global dos elementos e a distância relativa entre os centros das duas *NPs*. Cabe ressaltar que se a distância entre os centros os centros das *NPs* for maior que o raio do primeiro elemento e o raio do segundo elemento, então, não haverá interpenetração e os resultados serão dados como no caso de esferas separadas.

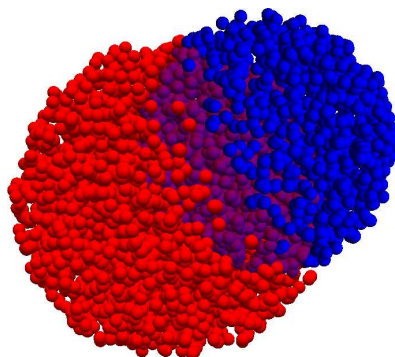


Figura 16: Geometria para se obter NPs interpenetradas a partir de duas esferas que se interpenetram, sendo que a região onde elas se interpenetram corresponde a uma liga dos dois elementos.

Para ter uma visualização melhor do problema, considere a figura 2D do arranjo de esferas interpenetradas conforme a Fig. a seguir (Fig. 17). Em tal figura  $R_1$  é o raio da Pt,  $R_2$  é o raio do Pd, e  $D_C$  é a distância entre os centros das duas *NPs*. Sabendo a estequiometria do sistema,  $Pt_xPd_{1-x}$ , podemos obter o volume da região de

interpenetração (96):

$$V_{inter} = \frac{\pi(-D_C + R_{Pd} + R_{Pt})^2(2D_C R_{Pd} + 2D_C R_{Pt} + D_C^2 + 6R_{Pd}R_{Pt} - 3R_{Pd}^2 - 3R_{Pt}^2)}{12D_C} \quad (13)$$

assim, podemos obter o raio da NP de Pd a partir da seguinte equação:

$$R_{Pd} = \sqrt[3]{\left(\frac{V_{inter}\rho_{Pd,atm}}{\frac{4\pi}{3}\rho_{Pd,atm}} + \frac{x\rho_{Pt,atm}\left(\frac{4\pi R_{Pt}^3}{3} - V_{inter}\right)}{1-x}\right)} \quad (14)$$

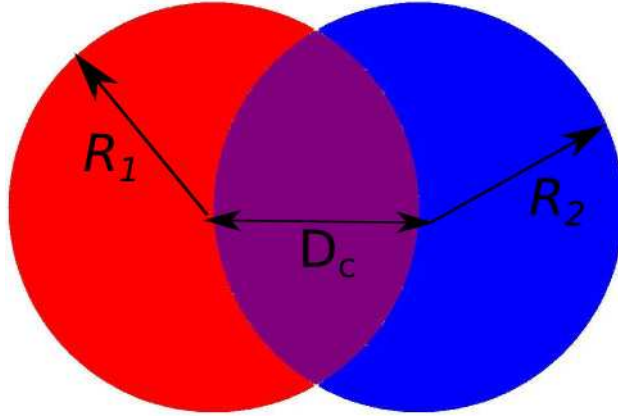


Figura 17: Geometria 2D de duas esferas interpenetradas. Aqui  $R_1$  é o raio da Pt,  $R_2$  é o raio do Pd, e  $D_C$  é a distância entre os centros das duas NPs.

### C.1.3.3 Estrutura do tipo Janus

A estrutura do tipo Janus consiste em uma NP com parte dela composta de um elemento e a parte restante de outro elemento. Nessa estrutura, os elementos estão de preferência dentro da NP conforme na Fig. 18. A estrutura de Janus já foi observada experimentalmente para sistemas e preditada teoricamente com base em estudos nanotermodinâmicos (108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116).



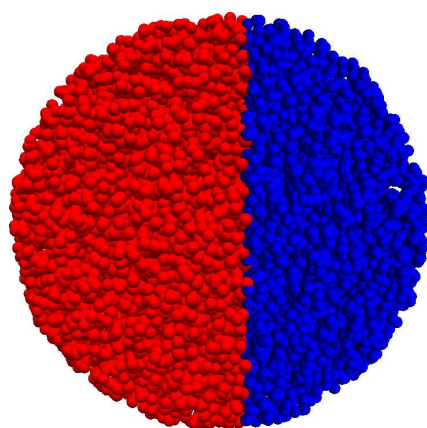


Figura 18: Geometria para se obter uma NP com configuração de Janus.

Para obtermos como os elementos se rearranjam dentro da NP, usamos a fórmula que descreve o volume da camada esférica (117):

$$V_{seg} = \frac{\pi h}{6}(3a^2 + h^2) \quad (15)$$

onde  $V_{seg}$  é o volume do segmento de esfera.

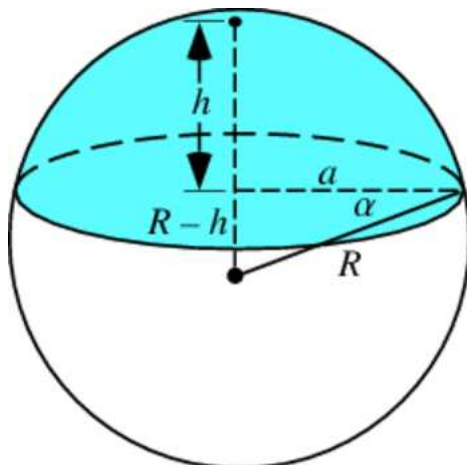


Figura 19: Geometria para se obter uma NP com configuração de Janus, a qual tem um raio  $R$  e altura da calota esférica igual a  $h$ .

Para que a estequiometria seja conservada, considerando  $Pt_xPd_{1-x}$ , onde  $0 < x < 1$ , a seguinte igualdade deve ser respeitada:

$$\frac{\rho_{pt}V_{seg}}{\rho_{pd}(V_{esf} - V_{seg})} = \frac{x}{(1-x)}, \quad (16)$$

o que leva à equação:

$$V_{seg} = \frac{x\rho_{Pd}V_{esf}}{(\rho_{Pt}(1-x) + x\rho_{Pd})}, \quad (17)$$

aqui  $V_{esf} = \frac{4\pi R^3}{3}$  é o volume total da  $NP$ . A qual juntamente com a seguinte equação:

$$R^2 = (R-h)^2 + a^2, \quad (18)$$

é possível encontrar o valor de  $h$ , e assim temos a estrutura de Janus do sistema.

# Bibliografia

- [1] Colin D. Abernethy, Gareth M. Codd, Mark D. Spicer, and Michelle K. Taylor. A highly stable N-heterocyclic carbene complex of trichloro-oxo-vanadium(V) displaying novel Cl—C(carbene) bonding interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(5):1128–1129, 2003.
- [2] Jocenir Boita, Lucas Nicolao, Maria C. M. Alves, and Jonder Morais. Observing Pt nanoparticle formation at the atomic level during polyol synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:17640–17647, 2014.
- [3] M. Harada and Y. Kamigaito. Impact of electron delocalization on the nature of the charge-transfer states in model pentacene/C<sub>60</sub> interfaces: A density functional theory study. *Langmuir*, 28:2415–2428, 2011.
- [4] G. Schmid. The relevance of shape and size of Au<sub>55</sub> clusters. *Chem. Soc. Rev.*, 37:1909–1930, 2008.
- [5] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O Connor. Recent advances in the liquid phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.*, 104:3893–3946, 2004.
- [6] Kyle D. Gilroy, Aleksey Ruditskiy, Hsin-Chieh Peng, Dong Qin, , and Younan Xia. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, properties, and Applications. *Chem. Rev.*, 125(18):10414–10472, 2016.
- [7] G Busca. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*. Elsevier B. B., Amsterdam, the Netherlands, 2014.
- [8] F. Zereini and C. L. S. Wiseman. *Platinum Metals in the Environment*. Springer-Verlag, 2015.

- [9] Xiangwen Liu, Dingsheng Wang, and Yadong Li. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, 7:448–466, 2012.
- [10] Daniel V. Esposito, Sean T. Hunt, Alan L. Stottlemeyer, Kevin D. Dobson, Brian E. McCandless and Robert W. Birkmire, and Jingguang G. Chen. Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates. *Angew. Chem. Int.*, 49:9859–9862, 2010.
- [11] Heng Shou and Robert J. Davis. Reactivity and in situ x-ray absorption spectroscopy of rb-promoted mo<sub>2</sub>c/mgo catalysts for higher alcohol synthesis. *J. Cat.*, 282:83–93, 2011.
- [12] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. F. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.*, 6:241–247, 2007.
- [13] Jianbo Wu, Adam Gross, and Hong Yang. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano. Lett.*, 11:798–802, 2011.
- [14] Jun Zhang and Jiye Fang. A general strategy for preparation of pt 3d-transition metal (co, fe, ni) nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:18543–18547, 2009.
- [15] Jianbo Wu, Adam Gross, and Hong Yang. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano. Lett.*, 11:798–802, 2011.
- [16] R. Narayanan M. A. El-Sayed. Synthesis and electrocatalytic properties of cubic mnpt nanocrystals (nanocubes). *Nano. Lett.*, 4:1343–1348, 2004.
- [17] R. Narayanan M. A. El-Sayed. Synthesis and electrocatalytic properties of cubic mnpt nanocrystals (nanocubes). *J. Am. Chem. Soc.*, 4:1343–1348, 2004.
- [18] Jaemin Kim, Youngmin Lee, and Shouheng Sun. Structurally ordered fept nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:4996–4997, 2010.
- [19] Jingyi Chen, Benjamin Wiley, Joseph McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia. Optical properties of pdag and ptag nanoboxes synthesized via galvanic replacement reactions. *Nano. Lett.*, 5:2058–2062, 2005.

- [20] Zhenmeng Peng and Hong Yang. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of pt-on-pd bimetallic heteronanostructures. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:7542–7543, 2009.
- [21] Liang Wang, Yoshihiro Nemoto, and Yusuke Yamauchi. Direct synthesis of spatially-controlled pt-on-pd bimetallic nanodendrites with superior electrocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:9644–9677, 2011.
- [22] Xiaowei Teng, Mikhail Feygenson, Qi Wang, Jiaqing He, Wenxin Du, Anatoly I. Frenkel, Weiqiang Han, and Meigan Aronson. Electronic and magnetic properties of ultrathin au/pt nanowires. *Nano. Lett.*, 9:3177–3184, 2009.
- [23] Hamed Ataee-Esfahani, Liang Wang†, Yoshihiro Nemoto, and Yusuke Yamauchi. Synthesis of bimetallic au@pt nanoparticles with au core and nanostructured pt shell toward highly active electrocatalysts. *Chem. Mater.*, 22:6310–6318, 2010.
- [24] Lim B1, Jiang M, Camargo PH, Cho EC, Tao J, Lu X, Zhu Y, and Xia Y. Pd-pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Sci.*, 324:1302–1305, 2009.
- [25] Hyunjoo Lee, Susan E. Habas, Gabor A. Somorjai, and Peidong Yang. Localized pd overgrowth on cubic pt nanocrystals for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:5406–5407, 2008.
- [26] Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. Susan e. habas and hyunjoo lee and g. a. somorjai and peidong yang. *Nater. Mater.*, 6:692–697, 2007.
- [27] B. Lim and Y. N. Lia. Metal nanocrystals with highly branched morphologies. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 50:76–85, 2011.
- [28] Liang Wang, Yoshihiro Nemoto, and Yusuke Yamauchi. Direct synthesis of spatially-controlled pt-on-pd bimetallic nanodendrites with superior electrocatalytic activity. *J. Amer. Chem. Soc.*, 133:9674–9677, 2011.
- [29] Byungkwon Lim, Jinguo Wang, Pedro H. C. Camargo, Majiong Jiang, Moon J. Kim, and Younan Xia. Facile synthesis of bimetallic nanoplates consisting of pd cores and pt shells through seeded epitaxial growth. *Nano. Lett.*, 8:2535–2540, 2008.

- [30] Yujing Li, Zhi Wei Wang, Chin-Yi Chiu, Lingyan Ruan, Wenbing Yang, Yang Yang, and Richard E. Palmer. Synthesis of bimetallic pt-pd core-shell nanocrystals and their high electrocatalytic activity modulated by pd shell thickness. *Nanoscale*, 4:845–851, 2012.
- [31] D. Wang and Y. Li. Bimetallic Nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Adv. Mat.*, 23:1044–1060, 2011.
- [32] X. Liu, D. Wang, and Y. Li. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, 7:448–466, 2012.
- [33] Z. Liu, D. Wang, and Y. Li. A systematic investigation of p-nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 117(5):448–466, 2013.
- [34] Z. Liu, D. Wang, and Y. Li. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*, 4(2):143–164, 2009.
- [35] Miaofang Chi, Chao Wang, Yinkai Lei, Guofeng Wang, Dongguo Li, Karren L. More, Andrew Lupini, Lawrence F. Allard, Nenad M. Markovic, and Vojislav R. Stamenkovic. Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles during in situ annealing. *Nature Communications*, 6(2):1–9, 2015.
- [36] Daojian Cheng, Wenchuan Wang, and Shiping Huang. The onion-ring structure for pdpt bimetallic clusters. *J. Phys. Chem. B*, 110(33):16193–16196, 2006.
- [37] Daojian Cheng, Wenchuan Wang, Shiping Huang, and Dapeng Cao. Atomistic modeling of multishell onion-ring bimetallic nanowires and clusters. *J. Phys. Chem. C*, 112(13):4855–4860, 2008.
- [38] S. E. Habas, H. Lee, V. Hamilovic, G. A. Somorjai, and P. Yang. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat. Mater.*, 6(5):692–697, 2007.
- [39] S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, and P. Yang. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nature Materials*, 6(5):692, 2007.

- [40] E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, and B. Didilon. Characterization of bimetallic platinum systems: application to the reduction of aromatics in presence of sulfur. *Catalysis today*, 65, 2001.
- [41] N. Toshima, Y. Shiraishi, A. Shiotsuki, D. Ikenaga, and Y. Wang. Novel synthesis, structure and catalysis of inverted core-shell structured Pd/Pt bimetallic nanoclusters. *The European Physical Journal D*, 16, 2001.
- [42] D. Cheng, W. Wang, and S. Huang. The onion-ring structure for Pd-Pt bimetallic clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006.
- [43] C. Massen, T. V. Mortimer-Jones, and R. L. Johnston. Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 4375, 2002.
- [44] L. C. A. Van den Oetelaar, O. W. Nooij, S. Oerlemans, and A. W. Denier Van Der Gon. Surface segregation of in supported Pd-Pt nanoclusters and alloys. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:3445, 1998.
- [45] Eun Jung Chuo, Hillary Holback, Karen C. Liu, Sara A. Abouelmagd, Joonyoung Park, and Yoon Yeo. Nanoparticle Characterization: State of the Art, Challenges, and Emerging Technologies. *Mol. Pharmaceutics*, 10(6)(5):2093–2110, 2004.
- [46] Donald R. Baer et al. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 31(5)(5):050820, 2013.
- [47] M. A. Sortica, P. L. Grande, C. Radtke, L. G. Almeida, R. Debastiani, and J. F. Dias. Structural characterization of CdSe/ZnS quantum dots using medium energy ion scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 101(5):023110, 2012.
- [48] M. A. Sortica, P. L. Grande, G. Machado, and L. Miotti. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *J. Appl. Phys.*, 106(5):114320, 2009.
- [49] I. Konomi, S. Hyodo, and T. Motohiro. Simulation of meis spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt Rh alloy nanoparticles. *J. Cat.*, 192(5):11–17, 2000.
- [50] Mauricio de albuquerque Sortica. *Caracterização de Nanoestruturas pela técnica MEIS*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IF-UFRGS, 2009.

- [51] Mauricio de albuquerque Sortica. *Caracterização estrutural de nanocristais compostos via espalhamento de ions de alta resolucao*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IF-UFRGS, 2013.
- [52] Dario F. Sanchez, Gabriel Marmitt, Cristiane Marin, Daniel L. Baptista, Gustavo de M. Azevedo, Pedro L. Grande, and Paulo F. P. Fichtner. New approach for structural characterization of planar sets of nanoparticles embedded into a solid matrix. *Sci. Rep.*, 3(5):3414, 2013.
- [53] Subarna Khanal, Gilberto Casillas, J. Jesus Velazquez-Salazar, Arturo Ponce, and Miguel Jose-Yacamán. Atomic Resolution Imaging of Polyhedral PtPd core-shell Nanoparticles by Cs-Corrected STEM. *J. Phys. Chem. C*, 116(5):23596–23602, 2012.
- [54] Fabiano Bernardi. *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados*. PhD thesis, Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [55] Fabiano Bernardi, Gerhard H. Fecher, Maria C. M. Alves, and Jonder Moraes. Unraveling the Formation of CoreShell Structures in Nanoparticles by S XPS. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(5):912–917, 2010.
- [56] Fabiano Bernardi, Agnes Traverse, Luca Olivi, Maria C. M. Alves, and Jonder Moraes. Correlating Sulfur Reactivity of  $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$  Nanoparticles with a Bimetallic Interaction Effect. *J. Phys. Chem. C*, 115(5):12243–12249, 2011.
- [57] Herbert Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 2001.
- [58] W. Chu. *Backscattering Spectrometry*. Elsevier, 1985.
- [59] Cody V. Cushman, Philipp Bruner, Julia Zakel, George H. Major, Barry M. Lunt, Nicholas J. Smith, Thomas Grehl, and Matthew R. Linford. Low energy ion scattering (leis). a practical introduction to its theory, instrumentation, and applications. *Anal. Meth.*, 8:3419–3439, 2016.
- [60] DR Baer, DJ Gaspar, and P Nachimuthu. Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.*, 396:983–1002, 2016.
- [61] J. Lindhard and M. Scharff. Energy dissipation by ions in the kev region. *Physical Review*, 124(1):128–130, 1961.



- [62] Q. Yang, D.J. O Connor, and Zhonglie Wang. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 61(2):149–155, 1991.
- [63] H. Mavhungu, M. Msimanga, and T. Hlatshwayo. Ion beam effects of 26.0 MeV Cu 7+ ions in thin metallic and insulating films during heavy ion ERDA measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349:79–84, 2015.
- [64] C. E. I. dos Santos, S. M. Shubeita, L. Amaral, P. L. Grande, and J.F. Dias. Depth profiling techniques: how PIXE compares to NRP and MEIS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 40:157–161, 2011.
- [65] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. The stopping and range of ions in solids. [s.l.]. *Pergamon Press*, 2:431–434, 1985.
- [66] J. Lindhard and M. Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, 27(15):1–31, 1953.
- [67] P. Sigmund. Particle penetration and radiation effects. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*.
- [68] K. Ozakawa. Charge states of medium energy he ions scattered from single and poly-crystal surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 256, 2007.
- [69] J. B. Marion and F. C. Young. *Nuclear Reaction Analysis - Graphs and Tables*. North-Holland. Amesterdan, 1968.
- [70] H. Matsumoto, K. Mitsuahara, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima, and Y. Kido. Au(core)/Pd(shell) structures analyzed by high resolution medium energy ion scattering. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, 268(5):2281–2284, 2010.
- [71] Jocenir Boita. *Estudo por espectroscopia de Absorção de Raios-X in situ da Formação e Reatividade de Nanoparticulas Mono - e Bi-metalicas: Pt, Cu e Pt-Cu*. PhD thesis.
- [72] D.B.W.C.B Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science Business Media, 2009.

- [73] T. J. A. Slater, A. Janssen, P. H. C. Camargo, M. G. Burke, N. J. Zaluzec, and S. J. Haigh. *Ultramicroscopy*.
- [74] D. O. Silva, L. Luza, A. Guai, D. L. Baptista, F. Bernardi, M. J. M. Zapata, J. Morais, and J. Dupont. *Nanoscale*.
- [75] Alexey S. Sizov, Daniil S. Anisimov, Elena V. Agina, Oleg V. Borshchev, Artem V. Bakirov, Maxim A. Shcherbina, Souren Grigorian, Vladimir V. Bruevich, Sergei N. Chvalun, Dmitry Yu. Paraschuk, and Sergei A. Ponomarenko. Easily processable highly ordered langmuir-blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors. *Langmuir*, 30(5):15327–15334, 2014.
- [76] Beatriz Martín García and M. Mercedes Velazquez. Block copolymer assisted self-assembly of nanoparticles into langmuireblodgett films: Effect of polymer concentration. *Langmuir*, 141:324–332, 2013.
- [77] Grant E. Johnson a Robert Colby and Julia Laskin. Soft landing of bare nanoparticles with controlled size, composition, and morphology. *Nanoscale*, 7:3491–3503, 2015.
- [78] Guy C. Laine. *Characterization of and controlling morphology of ultra-thin nanocomposites*. PhD thesis, University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 2013.
- [79] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. Fundamental understanding and modelling of spin-coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4):493–502, 2009.
- [80] D. E. Bornside, C.W. Macosko, and L. E. Scriven. Spin-coating: One dimensional model. *J. Appl. Phys.*, 66(5):5185–5193, 1995.
- [81] M. V. Castegnaro, J. Alexandre, I. M. Baibich, M. C. M. Alves, and J. Morais. Green synthesis of Pt and Ag nanoparticles and their use towards nitric oxide abatement. *Mater. Res. Express*, 1:044001, 2014.
- [82] RCA:Manual de Limpeza. [www.if.ufrgs.br/microel/reserva/Manual\\_RCA.pdf](http://www.if.ufrgs.br/microel/reserva/Manual_RCA.pdf).
- [83] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Review*, 36(9):1454–1465, 2007.
- [84] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29:858, 1958.

- [85] P. Temple-Boyer, L. Mazonq, J.B. Doucet, V. Conédéra, B. Torbiéro, and J. Lounay. *Microelectronic Engineering*.
- [86] Y. Zhao and J. S. Marshall. Spin coating of a colloidal suspension. *Physics of Fluids*, 20:043302, 2008.
- [87] S. M. Shubeita, R. C. Fanadelli, J. F. Dias, and P. L. Grande. Determination of film thicknesses through the breakup of  $H_2^+$  ions. *Surface Science*, 608:292–296, 2013.
- [88] L. F. S. Rosa, P. L. Grande, J. F. Dias, R. C. Fadanelli, and M. Vos. Neutralization and wake effects on the coulomb explosion of swift  $h_2^+$  ions traversing thin films. *Physical Review A*, 91:042704, 2015.
- [89] R. M. Papaleo, R. Thomaz, L. I. Gutierrez, V. M. de Menezes, D. Severin, C. Trautmann, D. Tramontina, E. M. Bringa, and P. L. Grande. Confinement effects of ion tracks in ultrathin polymer films. *Physical Review Letters*, 114:118302–1–118302–5, 2015.
- [90] I. Konomi, S. Hyodo, and T. Motohiro. Simulation of meis spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt-Rh alloy nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 192:11–17, 2000.
- [91] Jerome Leveneur, Dario F. Sanchez, John Kennedy, Pedro L. Grande, Grant V. M. Williams, James B. Metson, and Bruce C. C. Cowie. Iron based bimagnetic core/shell nanostructures in  $SiO_2$ : a TEM, MEIS, and energy resolved XPS analysis. *J. Nanopart. Res.*, 14(5):1149, 2012.
- [92] Dario F. Sanchez, Raquel Moiraghi, Fernando P. Cometto, Manuel A. Perez, Paulo F.P. Fichtner, and Pedro L. Grande. Morphological and compositional characteristics of bimetallic core@shell nanoparticles revealed by meis. *Appl. Surf. Sci.*, 330(5):164–171, 2015.
- [93] D. S. Reddy. Electrical and mechanical properties of diluted magnetic semiconductor  $zn_{1-x}mn_x$  nanocrystalline films. *Current Applied Physics*, 2:431–434, 2009.
- [94] Kenneth J. Mighell. Parameter estimation in astronomy with poisson distributed data. i. the  $\chi^2_\gamma$  statistic. *Astro. J.*, 518(5):380–393, 1999.
- [95] William H. Press and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.

- [96] @Mathematica. <http://mathworld.wolfram.com/Sphere-SphereIntersection.html>.
- [97] Vagner Z. C. Paes, Marcus V. Castegnaro, Daniel L. Baptista, Pedro L. Grande, and Jonder Morais. *J. Phys. Chem. C*, 121(35):19461–19466, 2017.
- [98] Yuan Li, Weihong Qi, Baiyun Huang, Wenhai Ji, and Mingpu Wang. Size- and Composition-Dependent Structural Stability of Core–Shell and Alloy Pd–Pt and Au–Ag Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, (29):15394–15401.
- [99] Rao Huang, Yu-Hua Wen, Zi-Zhong Zhu, and Shi-Gang Sun. Pt–Pd Bimetallic Catalysts: Structural and Thermal Stabilities of Core–Shell and Alloyed Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, (15):8664–8671.
- [100] Won Hui Doh, Vasiliki Papaefthimiou, Thierry Dintzer, Veronique Dupuis, and Spyridon Zafeiratos. Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool To Resolve the Dimensions of Spherical Core/Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46):26621–26628, 2014.
- [101] A. A. Herzing, A. F. Carley, J. K. Edwards, G. J. Hutchings, and C. J. Kiely. Microstructural development and catalytic performance of AuPd nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports, the effect of heat treatment temperature and atmosphere. *Chem. Mater.*, 20(5):1492–1501, 2008.
- [102] Shoujie Liu, Zhihu Sun, Qinghua Liu, Lihui Wu, Yuanyuan Huang, Tao Yao, Jing Zhang, Tiandou Hu, Mengran Ge, Fengchun Hu, Zhi Xie, Guoqiang Pan, and Shiqiang Wei. Unidirectional thermal diffusion in bimetallic Cu@Au nanoparticles. *ACS Nano.*, 8(2)(5):1886–1892, 2014.
- [103] C.; Ferrando Baletto, F.; Mottet. Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 66:155420, 2002.
- [104] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and Ferrando. Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 93:105503, 2004.
- [105] T. V. Hoof and M Hou. Structural and thermodynamic properties of agco nanoclusters. *Phys. Rev. B.*, 72:115434, 2005.
- [106] G. F. Wang, M. A. VanHove, P. N. Ross, and M. I Baskes. Surface structures of cubo-octahedral ptmo catalyst nanoparticles from monte carlo simulations. *J. Chem. B.*, 109:11683, 2005.

- [107] S. Mandal, P. R. Selvakannan, R. Pasricha, and M Sastry. Keggin ions as uv-switchable reducing agents in the synthesis of au coreag shell nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:8440, 2003.
- [108] Yuan Li, Weihong Qi, Baiyun Huang, , and Mingpu Wang. Modeling the size- and shape-dependent surface orderdisorder transition of fept nanoparticles,. *J. Phys. Chem. C*.
- [109] Siqi Li, Weihong Qi, Hongcheng Peng, and Jizheng Wu. A comparative study on melting of core–shell and janus cu–ag bimetallic nanoparticles. *Comp. Mater. Sci.*, 99:125–132, 2015.
- [110] Emile Maras, Fabienne Berthier, and Bernard Legrand. Stability diagram of janus and core-shell configurations in bimetallic nanowires. *J. Phys. Chem. C*.
- [111] Anya Muzikansky, Pilkhaz Nanikashvili, Judith Grinblat, and David Zitoun. Ag dewetting in cu@ag monodisperse coreshell nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 117:3093–3100, 2013.
- [112] Hongcheng Peng, Weihong Qi, Siqi Li, and Wenhai Ji. Modeling the phase stability of janus, coreshell, and alloyed agcu and agau nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 119(4):2186–2195, 2015.
- [113] Liang Hong, Angelo Cacciuto, Erik Luijten, and Steve Granick. Clusters of charged janus spheres, nanoletters. *Nanolett.*, 6(11):2510–2514, 2006.
- [114] Cyril Langlois, Z. L. Li, Jun Yuan, Damien Alloyeau, Jaysen Nelayah, Davide Bochicchio, Riccardo Ferrando, and Christian Ricolleau. Transition from core–shell to janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. *Nanoscale*, 4:3381–3388, 2012.
- [115] A. S. Barnard and P. Zapol. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape. *J. Phys. Chem. C*, 121:4276, 2004.
- [116] Zhen Hua Li and Donald G. Truhlar. Nanothermodynamics of metal nanoparticles,. *Chem. Sci.*, 5:2605–2624, 2014.
- [117] @Mathematica: Wolfram mathworld. <http://mathworld.wolfram.com/SphericalCap.html>.